ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS

24. BAND, HEFT 1

MIT 19 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Januar 1934

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Seite

W. Büssem, P. Günther und *R. Tubin*, Die Struktur des Thallorhodanids und des Kaliumrhodanids. (Eingegangen am 21. 9. 33) 1

C. Tubandt und *H. Reinhold*, Über die Elektrizitätsleitung in festem Silbersulfid, -selenid und -tellurid. (Eingegangen am 17. 10. 33) 22

Ju. W. Chodakow, Die elektrostatische Theorie der Ionengleichgewichte. Mitteilung 1. Das chemische Gleichgewicht in wässeriger Lösung als elektrostatisches Problem. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 9. 33) 35

H. Dünwald und *C. Wagner*, Methodik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 33) 53

H. H. von Baumbach und *C. Wagner*, Die elektrische Leitfähigkeit von Nickeloxyd. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 33) 59

K. Weber und *M. L. Sarić*, Die Auslöschung der Fluorescenz durch organische Verbindungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 9. 33) . 68

W. Trzebiatowski, Über Verfestigungserscheinungen an gepressten Metallpulvern. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 9. 33) 75

W. Trzebiatowski, Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit synthetischer Metallkörper. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 9. 33) 87

J. H. de Boer und *J. J. Lehr*, Adsorption von Wasserstoffatomen und Jod an CaF_2. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 11. 33) 98

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Ichiao Sakurada, Die Grösse des Dipolmoments der associierten Moleküle und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Assoziation. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 9. 33.)

C. Clöd und *H. Schmid-Bielenberg*, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Azetylierung von Cellulosefasern. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 11. 33.)

Wolf Bodenheimer und *Christian Bruhn*, Rotationsdispersionsmessungen an Phenylmethylcarbinol. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 11. 33.)

C. P. Carr und *A. Stücklen*, Die Absorptionsspektren einiger Kohlenwasserstoffverbindungen im Schumann-Violett. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 12. 33.)

G. Scheibe und *H. Grieneisen*, Über die Lichtabsorption einiger Kohlenstoffverbindungen im Schumann-Ultraviolett. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 12. 33.)

K. Nagel und *C. Wagner*, Untersuchungen über Fehlordnungserscheinungen in Kupferjodür. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 12. 33.)

H. Conrad-Billroth, Die Absorption substituierter Benzole. IV. Halogentoluole und Beziehungen zwischen Bandenverschiebung und Dipolmoment. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 11. 33.)

Gustav E. R. Schulze, Die Kristallstruktur von BPO_4 und $BaSO_4$. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 11. 33.)

Die Struktur des Thallorhodanids und des Kaliumrhodanids.

Von

W. Büssem, P. Günther und **R. Tubin.**

(Eingegangen am 21. 9. 33.)

Es wird eine eingehende röntgenographische Struckturanalyse des Thallorhodanids und des Kaliumrhodanids durchgeführt; es ergeben sich für die beiden isomorphen Salze zwei Strukturalternativen, die einander sehr ähnlich sind und sich nur durch die Lage des Stickstoffatoms unterscheiden. In dem einen Falle ist das *SCN*-Radikal gewinkelt, im anderen Falle gestreckt.

I. Einleitung.

Über die bindungsmässigen Zusammenhänge der Atome im Rhodanradikal besteht auf Grund rein chemisch-reaktiver Befunde kein Zweifel. Durch die Bildung von Rhodaniden aus Cyaniden und Schwefel und rückwärts durch die Zersetzung der freien Rhodansäure in Cyanwasserstoffsäure und Isopersulfocyansäure ist das Vorhandensein einer C—N-Bindung bewiesen. Aus der Bildung von Ammonrhodanid durch Einwirkung von Ammoniak in wässeriger Lösung auf Schwefelkohlenstoff unter Druck bei erhöhter Temperatur folgt das Vorhandensein einer *C—S*-Bindung.

Die Versuche, auch über die räumliche Anordnung der Atome zu einer Aussage zu gelangen, knüpfen zumeist an die chemische Analogie mit den Cyanaten an, für die HENDRICKS und PAULING[1]) eine geradlinige Anordnung der Atome jedenfalls für den festen Kristall röntgenographisch bewiesen haben. Der Versuch, die analoge Atomanordnung in den Rhodaniden durch gewisse Einzelheiten ihres Verhaltens in Lösung zu zeigen, den GÜNTHER und PERSCHKE[2]) im Anschluss an entsprechende Versuche mit Aziden und Cyanaten von CRANSTON und LIVINGSTONE[3]) anstellten, führte zum Nachweis der Unschlüssigkeit einer derartigen Beweisführung.

Untersuchungen verschiedener Autoren über den RAMAN-Effekt und über das Parachor von Rhodaniden ergaben je nach der angewandten Substanz verschiedene Resultate. Diese Sachlage gleicht völlig der, die man bei den Aziden vorfindet.

[1]) S. B. HENDRICKS und L. PAULING, J. Am. chem. Soc. **47**, 2916. 1925.

[2]) PAUL GÜNTHER und W. PERSCHKE, J. chem. Soc. London **1930**, 100.

[3]) CRANSTON und LIVINGSTONE, J. chem. Soc. London **1926**, 501.

Für das kristallisierte Kalium- und Natriumazid ist von HENDRICKS und PAULING[1]) und für Rubidiumazid von GÜNTHER, PORGER und ROSBAUD[2]) und von BÜSSEM[3]) u. a. die geradlinige Anordnung der Stickstoffatome durch eine röntgenographische Strukturanalyse bewiesen worden. Bei substituierten Phenylaziden kam aber L. E. SUTTON[4]) durch Dipolmessungen zur Annahme einer ringförmigen Struktur und LINDEMANN und THIELE[5]) und auch S. GÖTZKY[6]) kamen auf Grund von Parachormessungen für viele organische Azide ebenfalls zu einer ringförmigen Anordnung für die Stickstoffatome. Es scheint demnach, als ob die Azidgruppe tatsächlich in verschiedenen Formen auftritt, je nachdem, woran sie gebunden ist.

Untersuchungen über den RAMAN-Effekt von Rhodaniden ergeben den Hinweis, dass auch hier eine Kettenstruktur und eine Ringstruktur vorkommen, und zwar zusammenfallend mit der hier möglichen chemischen Isomerie zwischen Thiocyanat und Isothiocyanat. DADIEU und KOHLRAUSCH[7]) und PETRIKALN und HOCHBERG[8]) schreiben übereinstimmend auf Grund der beobachteten RAMAN-Frequenzen dem normalen Radikal eine ungeschlossene Anordnung und dem Isothiocyanatradikal in den Senfölen ringförmige Struktur zu. KRISHNAMURTI[9]) hat die RAMAN-Spektren kristallisierter Rhodanide untersucht und kommt auch zu einer offenen Anordnung der Atome. Zu einer sicheren und im einzelnen quantitativen Kenntnis der Atomlagen in den Rhodanidkristallen kann man aber nur durch eine röntgenkristallographische Untersuchung gelangen.

Es wurde deshalb eine eingehende röntgenographische Analyse der beiden Rhodansalze Thallorhodanid und Kaliumrhodanid ausgeführt.

II. Röntgenographischer Teil.

Die gleichzeitige röntgenographische Untersuchung des Thallo- und Kaliumrhodanid erwies sich aus folgenden Gründen als zweckmässig:

---

[1]) S. B. HENDRICKS und L. PAULING, loc. cit. [2]) P. GÜNTHER, J. PORGER und P. ROSBAUD, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 459. 1930. [3]) W. BÜSSEM, P. ROSBAUD und P. GÜNTHER, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 58. 1931; vgl. auch L. PAULING, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 326. 1930. [4]) L. E. SUTTON, Nature **128**, 639. 1931. [5]) LINDEMANN und THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1529. 1928. [6]) S. GÖTZKY, Ber. Dtsch. chem. G. **64**, 1555. 1931. [7]) DADIEU und KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 268. 1930. [8]) PETRIKALN und HOCHBERG, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 440. 1930. [9]) KRISHNAMURTI, Ind. J. Physics **5**, 651. 1930.

Im Kaliumrhodanid ist das Beugungsvermögen der Atome von gleicher Grössenordnung, das des Kaliums und Schwefels ist sogar fast identisch. Aus diesem Grunde ist hier die Unterscheidung zwischen Kalium und Schwefel schwierig.

Im Thallorhodanid hingegen überwiegt der Streuwert des Thalliums den der anderen Atome um ein Vielfaches. An eine differenzierte Bestimmung der Lagen der Atome des SCN-Restes ist hierbei nicht zu denken. Für sich allein kann also keine der Strukturen mit Aussicht auf Erfolg behandelt werden. Nachdem aber durch Voruntersuchungen die Isomorphie der beiden Salze erwiesen wurde, führte eine kombinierte Untersuchung zum Ziel. Es wurde zunächst im Thalliumsalz die Lage des Metalls festgelegt, diese Lage in Annäherung auch als für das Kalium gültig angenommen und dann am Kaliumsalz die Bestimmung des SCN-Restes ausgeführt. Diese hinwiederum wurde für das Thalliumsalz postuliert.

A. Der Elementarkörper des Thallorhodanids.

a) Darstellung und Form der Kristalle.

Das Salz wurde von Schering-Kahlbaum im mikrokristallinen Zustande bezogen. Zur Herstellung gut ausgebildeter Kristalle genügte es, eine 10%ige Lösung in siedendem Wasser in einem Dewar-Gefäss langsam abkühlen zu lassen. Die entstehenden Kristalle haben Blättchenform und bilden häufig Zwillinge.

Nach Miller[1]) kristallisiert das $TlNCS$ im tetragonalen System mit dem Achsenverhältnis:

$$a : c = 1 : 0{\cdot}5593.$$

Miller[2]) selbst aber machte schon darauf aufmerksam, dass die Kristalle sehr ungleichmässig ausgebildet sind und dass tetragonalidentische Flächen ganz verschiedene Ausdehnung haben. Die gleiche Beobachtung wurde auch von uns gemacht, z. B. war die Ausbildung der „tetragonalen Prismen II. Art" vollständig ungleichartig. Die Vermutung, dass es sich um pseudotetragonale Symmetrie handele, war dadurch nahegelegt und konnte durch die nachfolgende Röntgenuntersuchung bestätigt werden; aus Laue- und Weissenberg-Aufnahmen folgte eindeutig die Röntgensymmetrie V_h.

---

[1]) P. Groth, Chem. Krystallographie, Bd. II, S. 3. [2]) W. H. Miller, Pr. Roy. Soc. 14, 555. 1865.

Es wurde versucht, durch eine goniometrische Vermessung der Kristalle festzustellen, ob die Abweichungen von der tetragonalen Symmetrie auch makroskopisch nachweisbar sind. Dabei wurde anscheinend ein kleiner Unterschied zwischen den Winkeln (110) : (100) und (110) : (010) gefunden (etwa 10′ bis 12′), der aber den Bereich der Fehlergrenzen nicht überschreitet.

Die äussere Ausbildung der Kristalle weist auf die Kristallklassen V_h und C_{2v} hin. Die Klasse C_{2v} wurde aber durch Prüfung auf Piezoelektrizität, die nach der Methode von GIEBE und SCHEIBE[1]) ausgeführt, keinen piezoelektrischen Effekt ergab, unwahrscheinlich gemacht.

b) Bestimmung des Elementarkörpers.

Der Elementarkörper des *TlNCS* wurde aus Drehdiagrammen bestimmt. Die Identitätsperioden ergaben sich im Mittel zu:

$$a = 6{\cdot}80 \text{ Å}, \quad b = 6{\cdot}78 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}52 \text{ Å}$$

(*CuK*-Strahlung, $2r = 57{\cdot}11$ mm).

Das Diagramm um [001] weist eine schwache Zwischenschichtlinie auf.

Das röntgenographische Achsenverhältnis berechnet sich demnach zu:

$$a : b : c = 1{\cdot}002 : 1 : 1{\cdot}112.$$

Im MILLERschen Achsenverhältnis muss also, abgesehen von der Verschiedenheit der a- und b-Achsen, die c-Achse verdoppelt werden.

Um die Translationsgruppe zu bestimmen, wurden Aufnahmen in der Richtung der Flächen- und Körperdiagonalen ausgeführt.

Aus diesen Ergebnissen folgt die Translationsgruppe Γ_0.

Die Dichte des *TlNCS* wurde im Pyknometer mit Bromnaphthalin zu 4·958 bestimmt.

Aus den Identitätsperioden auf den Hauptachsen und der Dichte berechnet sich die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper zu

$$n = 3{\cdot}97 \simeq 4 \text{ Mol.}$$

---

[1]) GIEBE und SCHEIBE, Z. Physik **33**, 760. 1925. Die Messungen wurden von Herrn Dr. BLECHSCHMIDT in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt, dem wir an dieser Stelle bestens danken möchten.

B. Der Elementarkörper des Kaliumrhodanids.

a) Darstellung und Form der Kristalle.

Gewöhnliches Kaliumrhodanid wurde aus Methylalkohol umkristallisiert. Die heiss gesättigte Lösung schied bei langsamem Abkühlen geeignete Kristalle ab. In einigen Fällen wurde eine kalt gesättigte Lösung in einem kleinen ERLENMEYER-Kolben in einem Exsiccator über Calciumchlorid verdunstet. Es bildete sich an der Öffnung des Gefässes ein Pfropfen aus mikrokristallinem Salz, durch den das Tempo der Verdunstung verlangsamt wurde. Das Hineinbringen von Impfkristallen war von gewissem Vorteil. Die Kristalle hatten eine längliche, prismatisch-bipyramidale, nach der c-Achse gestreckte Form, wie sie bei GROTH[1]) beschrieben ist. In Ausnahmefällen (Verdunstungsmethode) waren die Kristalle tafelförmig. Tafelebene —(010).

Nach GOSSNER[2]) kristallisiert das $KNCS$ in der Holoedrie des rhombischen Systems mit dem Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1{\cdot}779 : 1 : 1{\cdot}819.$$

b) Bestimmung des Elementarkörpers.

Die aus Schichtlinienaufnahmen gefundenen Identitätsperioden sind:

$$a = 6{\cdot}67\ \text{Å}, \quad b = 6{\cdot}65\ \text{Å}, \quad c = 7{\cdot}54\ \text{Å}.$$

Der Elementarkörper ist einfach primitiv. Translationsgruppe Γ_0.

Nach diesen Ergebnissen wäre das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1{\cdot}003 : 1 : 1{\cdot}133.$$

Die Achsenbenennung wurde aus Analogie mit dem Thalliumsalz so gewählt, dass die Achse mit der längsten Identitätsperiode c, und von den beiden geometrisch fast gleichen Achsen, die etwas längere a, die kürzere b genannt wurden.

Um eine Übereinstimmung des bei GROTH angegebenen Achsenverhältnisses mit dem röntgenographischen Ergebnis zu erreichen, muss im ersten die b-Achse verdoppelt werden und die Achsen müssen im Sinne einer zirkulären Achsenvertauschung umbenannt werden. Dann ist das GROTHsche Verhältnis:

$$a : b : c = 1{\cdot}0225 : 1 : 1{\cdot}1242.$$

Die Dichte des Kaliumrhodanids ist 1·89. Daraus wird die Zahl der Moleküle im Elementarkörper zu $n = 3{\cdot}9 \simeq 4$ Mol berechnet.

---

1) P. GROTH, Chem. Krystallographie, Bd. II, S. 2. 2) P. GROTH, loc. cit.

C. Die Raumgruppe des *TlSCN* und des *KSCN*.

Zur Raumgruppenbestimmung wurden Weissenberg-Aufnahmen beider Salze von den Äquatorschichtlinien der Hauptachsen hergestellt. Diese zeigen beim Kaliumsalz mehr Einzelauslöschungen als beim Thalliumsalz; die Gruppenauslöschungen sind aber in beiden Fällen die gleichen. Beide Substanzen gehören demnach ein und derselben Raumgruppe an.

Die Gruppenauslöschungen stimmen mit den gesetzmässigen Auslöschungen der Raumgruppen V_h^{11} und C_{2v}^5 überein. Da die piezoelektrischen Versuche die Klasse C_{2v} unwahrscheinlich machen, so ist V_h^{11} als wahrscheinliche Raumgruppe anzusehen. Nicht streng auszuschliessen sind die Raumgruppen: V_h^1, V_h^5, V^1, V^2, V^3, C_{2v}^1, C_{2v}^2 und C_{2v}^4, doch kann die Raumgruppe V_h^{11} durch die nachfolgende ausführliche Intensitätsdiskussion als völlig gesichert angesehen werden (Aufstellung: $V_h p\gamma\alpha\mu$).

D. Die Bestimmung der Atomlagen.

a) Experimentelle Grundlagen.

Zur Bestimmung der Atomkoordinaten wurden die Intensitätsverhältnisse auf den Weissenberg-Aufnahmen herangezogen. Die Intensitäten wurden visuell geschätzt und mit roher Annäherung auf Extinktion und Absorption korrigiert. Der Absorptionsfaktor wurde so angenommen, dass sein Abfall beim Thalliumsalz etwa von 300 bis 1, beim Kaliumsalz von 20 bis 1 betrug. Bei der Aufstellung der wichtigen Intensitätskriterien wurden aber nur die auf dem Diagramm nahe beieinander liegenden Reflexe verglichen, von denen man annehmen konnte, dass sie ungefähr denselben Absorptions- und Lorentz-Faktor hätten.

Die theoretische Intensität der Reflexe wurde nach der allgemeinen Formel:

$$I = (\Sigma S)^2 \cdot L'$$

berechnet, wo ΣS die Summe der Strukturfaktoren einzelner Atomarten, und $L' = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin\vartheta \cos\vartheta}$ den Lorentz-Faktor darstellt.

b) Die F-Werte.

Die F_0-Werte für die einzelnen Atomarten wurden nach Thomas und Hartree angenommen. F_T wurde daraus durch einen geschätzten Wärmeabfall gewonnen (siehe Tabelle 1).

Die offenbare Willkür in der Annahme des Wärmeabfalles und die dadurch bedingte Ungenauigkeit der F_T-Werte ist die Ursache dafür, dass keine Parameterwahl möglich ist, die alle experimentellen Kriterien widerspruchslos befriedigen könnte. Der Grund liegt nicht so sehr in der Unzuverlässigkeit der experimentellen Intensitätskriterien, da diese in ihren einfachen Aussagen $(hkl) \gtreqless (h'k'l')$ bei Beachtung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln absolut zweifelsfrei sind. Um überhaupt zu einer definitiven Parameterauswahl zu kommen, muss man sich deshalb damit begnügen, diejenigen Werte ausfindig zu machen, die zu den kleinsten Widersprüchen führen.

Tabelle 1. Die benutzten F_T-Werte.

	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} =$	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6
F_T	*Tl*	80·0	69·0	54·5	44·5	37·3	32·5	29·0
	K	18·0	16·1	11·2	7·6	5·8	4·6	3·6
	S	18·0	11·3	6·8	5·1	4·2	3·4	2·8
	C	6·0	4·15	2·65	1·8	1·35	1·1	0·9
	N	7·0	5·1	3·23	2·15	1·55	1·23	1·0

c) Atomradien und Atomabstände.

Um den Bereich der rechnerisch möglichen Lagen einzuschränken, mussten irgendwelche Annahmen über die Bindungsradien der Atome und über die Atomabstände gemacht werden. Für Kalium und Thallium wurden die GOLDSCHMIDTschen[1]) Ionenradien eingesetzt ($r_K = 1·33$ Å, $r_{Tl} = 1·49$ Å). Der Abstand $C-N$ ist aus spektroskopischen Bestimmungen des Cyans bekannt und gleich 1·17 Å[2]). Der Abstand $S-C$ wurde zunächst offen gelassen; als obere Grenze wurde 2·29 Å angenommen (r_S in erster Näherung $= 1·74$ Å $\simeq$ dem Ionenradius für S'' [3]), $r_C = 0·55$ Å $\simeq$ der Hälfte des $C\equiv C$-Abstandes im Calciumcarbid)[4]).

d) Die möglichen Atomanordnungen.

Die Raumgruppe V_h^{11} hat vierzählige und achtzählige Punktlagen; da die Zahl der Moleküle im Elementarkörper beider Salze 4 beträgt, kommen nur die vierzähligen Punktlagen in Betracht.

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. d. Mineralogie **15**, 88. 1931. [2]) K. MEYER und H. MARK, Aufbau der hochpolymeren Stoffe, S. 17. [3]) V. M. GOLDSCHMIDT, loc. cit. [4]) K. MEYER und H. MARK, loc. cit. S. 15.

Es können vorkommen[1]):

I. Lagen ohne Freiheitsgrad.
Eigensymmetrie C_i.

Es gibt zwei Möglichkeiten:

a) Anordnung in vier Symmetriezentren; diese Lage hat eine Zentrierung der c-Kante zur Bedingung. Die Koordinaten dieser Punktlage sind:

$$0\,0\,0;\ \tfrac{1}{2}\,0\,0;\ 0\,0\,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2}.$$

Der Koordinatenanfangspunkt ist hier, wie auch im folgenden, immer in einem Symmetriezentrum angenommen.

b) Anordnung in den vier anderen Symmetriezentren. Koordinatenwerte:

$$0\,\tfrac{1}{2}\,0;\ 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0;\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}.$$

II. Lagen mit einem Freiheitsgrad.
Eigensymmetrie C_2.

Es existiert nur eine Möglichkeit, mit den Koordinaten:

$$\tfrac{1}{4}, v, 0;\ \tfrac{3}{4}, \bar{v}, 0;\ \tfrac{1}{4}, v, \tfrac{1}{2};\ \tfrac{3}{4}, \bar{v}, \tfrac{1}{2}.$$

III. Lagen mit zwei Freiheitsgraden.
Eigensymmetrie C_s.

Die Koordinatenwerte dieser Lage sind:

$$u, v, \tfrac{1}{4};\ u + \tfrac{1}{2}, \bar{v}, \tfrac{1}{4};$$
$$\tfrac{1}{2} - u, v, \tfrac{3}{4};\ \bar{u}, \bar{v}, \tfrac{3}{4}.$$

Die Eigensymmetrie der Lage legt die Atome in den Spiegelebenen fest. Diese gehen parallel zu (001) in der Höhe $\frac{c}{4}$ und $\frac{3c}{4}$.

Über die Verteilung der Atome in diesen Punktlagen kann man, wenn die SCN-Gruppe als zusammenhängender Komplex aufgefasst wird, folgende Annahmen machen:

1. 4 Tl (oder 4 K) in Lage Ia oder Ib;
   4 S, 4 C, 4 N in II oder III.
2. Alle Atomarten in II.
3. Alle Atomarten in III.
4. 4 Tl (oder 4 K) in Lage III;
   4 S, 4 C, 4 N in Lage II.
5. 4 Tl (oder 4 K) in Lage II;
   4 S, 4 C, 4 N in III.

[1]) P. Niggli, loc. cit. und H. Mark, Anwendung der Röntgenstrahlen, S. 460, 478, 479 und 483.

e) Allgemeine Diskussion der möglichen Lagen.

Anordnung 1.

Die Punktlage I fordert, wie man aus den angegebenen Koordinatenwerten sieht, ausser der Zentrierung der *c*-Kante, auch noch eine Zentrierung der *a*-Kante. Würden *Tl*-Atome diese Lage einnehmen und die *a*-Achse zentrieren, so müsste sich entsprechend dem grossen *F*-Wert von *Tl* diese Tatsache in einer schwachen Zwischenschichtlinie auf der entsprechenden Aufnahme (Drehdiagramm um [100]) äussern, was nicht der Fall ist. Somit scheidet diese Anordnung aus.

Anordnung 2.

Nimmt man die vier Atomarten in der Punktlage II an, so müssten alle der Reihe nach längs der *b*-Kante (digonale Drehachse) angeordnet sein. Auch diese Möglichkeit fällt fort, weil bei den angenommenen Atomabständen (siehe S. 7) die Dimensionen der Elementarzelle solch eine kettenartige Anordnung nicht zulassen.

Anordnung 3.

In der Anordnung 3 (alle Atome in der Spiegelebene) können die Intensitätsverhältnisse der Reihe (012) (014) (016) (018) beim *Tl*-Salz nicht richtig wiedergegeben werden. Der Strukturfaktor für diese Reihe ist:

$$S = +4F \cos 2kv; \text{ für } (014) \text{ und } (018).$$
$$S = -4F \cos 2kv; \text{ ,, } (012) \text{ ,, } (016).$$

Der Intensitätsabfall in der Reihe müsste deshalb, wie auch immer die *v*-Parameter der einzelnen Atome sein mögen, gleichförmig sein, während er in Wirklichkeit stark alternierend ist: (012) ist stark, (014) fehlt, (016) ist schwach, (018) fehlt wieder. Diese Tatsache genügt, um Anordnung 3 auszuschliessen.

Anordnung 4.

In Anordnung 4 müsste der *u*-Parameter des Metalls nahe an 90° angenommen werden, um die schwache Zwischenschichtlinie der Drehdiagramme um [001] erklären zu können. Führt man mit einem solchen Näherungswert die Intensitätsrechnung für einige wichtige Ebenen durch, so würde z. B. beim *KSCN* die praktisch fehlenden Reflexe (400) und (404) sehr stark herauskommen, die intensiven dagegen z. B. (402) sehr schwach. Hiermit kann auch Anordnung 4 als ausgeschlossen gelten.

Anordnung 5.

Einzig in Anordnung 5 konnten keine groben Widersprüche zu den experimentellen Befunden festgestellt werden. Es wurde deshalb diese Anordnung als gegeben angesehen und versucht, diejenigen Parameterkombinationen in dieser Anordnung zu ermitteln, die das gesamte experimentelle Material widerspruchsfrei erklären können.

f) Parameterbestimmung in Anordnung 5.

1. v-Parameter des *TlSCN*.

Aus den Intensitätsverhältnissen in der Reihe der Pinakoide kann man auf den Näherungswert $v_{Tl} = 80°$ schliessen.

Zur Einengung des Schwefelparameters wurde zunächst die schon erwähnte Intensitätsverteilung innerhalb der Reihe (012), (014) usw. benutzt. Um die Auslöschung von (014) und (018) zu bewirken, muss für den Schwefelparameter ein Wert gewählt werden, bei dem der Strukturfaktor des Schwefels ungefähr dem des Thalliums gleich ist und das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Ein passendes Gebiet ist:

$$v_S = 180° \pm 40°.$$

Als weitere charakteristische Intensitätserscheinung, die eine schärfere Einengung dieser Grenzen erlaubt, wird benutzt:

$$(064) > (062).$$

Hiernach kommen folgende Lagen in Betracht:

$$v_S = 30°,\ 90°,\ 150°\ (210°,\ 270°,\ 330°).$$

Zieht man noch die übrigen Intensitätsverhältnisse der Reihe (Okl) hinzu, so erhält man schliesslich die besten Resultate mit den Werten:

$$v_{Tl} = 79° = 0{\cdot}22;\ v_S = 150° = 0{\cdot}42\ (v_S = 210° = 0{\cdot}58).$$

Das v-Parameter der C- und N-Atome im Thallorhodanid sind wegen des kleinen Streuungsvermögens dieser Atome durch direkte Rechnung nicht zu ermitteln. Diese kann man vielmehr nur aus dem Kaliumsalz bestimmen. Das Gleiche gilt auch für die u-Parameter des Tl-Salzes.

2. v-Parameter des *KSCN*.

Die direkte Übertragung des Tl-v-Parameters auf das Kaliumsalz im Sinne der Isomorphiehypothese führt zu Widersprüchen in der Reihe (060), (062), (064).

Es gelingt aber, das richtige Intensitätsverhältnis zu erreichen, wenn man die b-Koordinate des Kaliums etwas ändert und zwar den Parameterwert $v_K = 75°$ setzt. In dieser Lage ist der Strukturfaktor

des Kaliums für die Ebenen $(06l)$ gleich Null und das Intensitätsverhältnis 060 : 062 : 064 wird nur noch für den verschiedenen F-Wert dieser Ebenen für S, C und N bestimmt. Dieser Wert

$$v_K = 75° = 0{\cdot}208$$

wurde für die weiteren Rechnungen verwendet.

Um den v-Parameter für S, C und N zu finden, wurde systematisch auf folgende Weise vorgegangen: Aus den Intensitätsverhältnissen

$010 \ll 012$	010 praktisch gleich Null
$020 > 022$	
$030 > 032$	
$040 < 042$	
$050 \gg 052$	$052 \simeq 0$, $020 \simeq 050$
$060 \simeq 062$	$060 \simeq 070$
$070 \simeq 072$	
$080 < 082$	018 sehr klein $(\simeq 0)$

wurden die Gebiete bestimmt, die für v_S überhaupt in Frage kommen, wobei die extremsten Lagen von C und N nach beiden Seiten berücksichtigt worden sind.

Sie sind in folgender Tabelle auf Grund der charakteristischen Bedingungen zusammengestellt:

Bedingung	Lässt für v_S die Gebiete zu
010 sehr klein	nicht kleiner als 55°
052 nahe an 0	55° bis 90° und 126° bis 163°
$042 > 040$	13° „ 77° „ 105° „ 165°
$082 > 080$	28° „ 62° „ 118° „ 152° und
	73° „ 107° „ 163° „ 180°

Gemeinsam für alle diese Bedingungen sind also nur die Gebiete: 55° bis 62°, 73° bis 77°, 126° bis 152°. Innerhalb dieser Gebiete für V_S wurden nun alle möglichen Kombinationen von S-, C- und N-Koordinaten aufgesucht, die der Bedingung $082 > 080$ genügen. Die Parameterwerte wurden dabei von 5° zu 5° variiert. Von den nun erhaltenen Kombinationen wurden der Reihe nach diejenigen ausgeschaltet, die zu irgendeiner anderen der oben angeführten Bedingungen nicht passten. Die schliesslich übriggebliebenen Werte wurden für die ganze Reihe der Ebenen $(0kl)$ durchgerechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Hierbei erwiesen sich als geeignet die Kombinationen:

V_1	V_2
$v_K = 75°$ (285°)	$v_K = 75°$ (285°)
$v_S = 144°$ (216°)	$v_S = 144°$ (216°)
$v_C = 87°$ (273°)	$v_C = 87°$ (273°)
$v_N = 22°$ (388°)	$v_N = 65°$ (295°)

Rechnerisch identisch sind zu jedem v-Wert die durch Spiegelung entstehenden $\bar{v}$-Werte, die in Klammern gesetzt sind.

3. Die u-Parameter des $KSCN$.

Bei der Bestimmung der u-Parameter des Kaliumsalzes wurde in ganz ähnlicher Weise vorgegangen wie bei der Bestimmung der v-Parameter. Der Rechnungsgang ist dadurch erleichtert, dass der u-Parameter des Kaliums durch die Punktlage schon festliegt ($u_K = 90°$). Es wurden zunächst diejenigen Gebiete für den Schwefelparameter u_S ausgesucht, in denen die experimentell gefundenen Auslöschungen von (400), (404) und (602) überhaupt möglich sind, wieder unter Berücksichtigung der extremen Lagen von C und N. Es sind dies die Gebiete: 25° bis 45°, sowie die drei anderen durch die Symmetrie der Raumgruppe daraus erzeugten Bereiche. Innerhalb dieser Gebiete für u_S wurden nun alle möglichen Kombinationen von u_S, u_C und u_N explizit festgestellt, die die Bedingung $(400) = 0$ und $(602) = 0$ gleichzeitig exakt erfüllen, diese wurden dann für die ganze Reihe $(h0l)$ durchgerechnet. Am besten war die Übereinstimmung mit allen experimentellen Daten bei der Kombination:

$$u_K = 90°, \quad u_S = 38° \text{ bzw. } 40°, \quad u_C = 145°, \quad u_N = 145° \text{ bzw. } 153°.$$

Rechnerisch identisch mit jedem u-Wert sind die drei anderen aus der Raumgruppensymmetrie folgenden Werte.

4. Die Kombination von v- und u-Parametern.

Die gefundenen v- und u-Parameter wurden derart zusammengefasst, dass kein Widerspruch zu den oben mitgeteilten Atomabständen auftrat. Den gefundenen u-Werten mussten deshalb die v-Werte 75°, 216°, 273°, 338° bzw. 75°, 216°, 273°, 65° zugeordnet werden, da die Kombinationen 75°, 144°, 87°, 22° bzw. 75°, 144°, 87°, 65° einen zu kleinen $K-S$-Abstand bzw. einen zu kleinen $C-N$-Abstand ergaben.

Die erste Kombination stellt eine gewinkelte SCN-Kette dar (Winkel bei C etwa 130°), die zweite dagegen eine fast gestreckte.

Tabelle 2a. Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten im *KSCN*. Zone [100][1]).

hkl	I_{exp}	$S_{exp} = \sqrt{\frac{I_{exp}}{L'}}$	V_1 $\frac{S'_{ber}}{12}$	V_2 $\frac{S''_{ber}}{12}$
Reihen (0 k 0) und (0 k l).				
0 1 0	—	—	0·47	1·25
0 2 0	140	4	3·5	5·2
0 3 0	40	3·2	1·6	2·8
0 4 0	6·5	1·4	0·54	0·55
0 5 0	40	4	3·3	4·1
0 6 0	9	2·0	1·8	1·0
0 7 0	5	1·4	1·54	1·1
0 8 0	—	—	0·82	0·25
0 1 2	75	3·0	2·2	3·3
0 2 2	70	3·4	3·8	2·15
0 3 2	30	2·7	2·65	1·8
0 4 2	26	3·0	1·95	2·1
0 5 2	—	—	0·71	0·14
0 6 2	8·5	2·0	1·6	1·02
0 7 2	4	1·3	1·1	1·27
0 8 2	4	1	0·84	0·72
0 1 4	—	—	0·02	0·38
0 2 4	26	2·85	1·7	2·8
0 3 4	12	2·15	0·96	1·8
0 4 4	1	0·5	0·2	0·2
0 5 4	10·5	2·3	2·7	3·3
0 6 4	5·2	1·5	1·55	0·9
0 7 4	3	1	1·26	0·83
0 1 6	2	1·0	1·1	1·3
0 2 6	2·3	1·1	1·8	1·15
0 3 6	1·5	0·9	1·65	0·97
0 4 6	1·7	0·91	1·3	1·25
0 5 6	—	—	0·33	0·25
0 6 6	1—2	0·7	1·25	0·67
0 1 8	—	—	0·12	0·33
0 2 8	1·5	0·8	0·94	1·3
0 3 8	1·0	0·56	0·57	0·9

[1]) Beim Vergleich der experimentellen (3. Spalte) mit den berechneten (4. bzw. 5. Spalte) Strukturfaktoren ist zu berücksichtigen, dass die experimentellen Daten nur durch visuelle Schätzung der Photogramme erhalten worden sind. Auf eine photometrische Auswertung der Weissenberg-Diagramme, die an sich technisch möglich gewesen wäre, musste aber verzichtet werden, da hierdurch die Genauigkeit in Anbetracht der grossen, nicht erfassbaren Extinktions- und Absorptionsfehler nur unwesentlich gesteigert worden wäre.

Tabelle 2b. Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten im *TlSCN*. Zone [100].

$h\,k\,l$	I_{exp}	$S_{exp} = \sqrt{\frac{I}{L'}}$	V_1 $\frac{S_{ber}}{18}$	$h\,k\,l$	I_{exp}	$S_{exp} = \sqrt{\frac{I}{L'}}$	V_1 $\frac{S_{ber}}{18}$
Reihen (0 *k* 0) und (0 *k l*).							
0 1 0	64	1·88	1·37	0 1 4	—	—	1·25
0 2 0	1200	**11·9**	**11·9**	0 2 4	200	7·9	8·1
0 3 0	180	4·9	6·1	0 3 4	60	4·8	4·22
0 4 0	48	3·8	6·8	0 4 4	50	4·76	5·6
0 5 0	45	4·27	7·45	0 5 4	80	6·3	6·4
0 6 0	10	2·2	4·8	0 6 4	25	3·35	4·2
0 7 0	6	2·01	6·24	0 7 4	50	3·84	5·7
0 8 0	0·5	0·36	0·08				
				0 1 6	12	2·36	2·02
0 1 2	400	7·1	3·2	0 2 6	100	6·95	7·65
0 2 2	640	10·6	11·65	0 3 6	35	4·2	4·24
0 3 2	120	5·4	5·5	0 4 6	60	5·37	5·4
0 4 2	160	7·4	7·0	0 5 6	75	5·45	5·04
0 5 2	60	5·2	6·36				
0 6 2	9	2·13	1·66	0 1 8	—	—	0·64
0 7 2	40	4·1	6·95	0 2 8	45	4·1	5·9
0 8 2	—	—	0·09	0 3 8	48	3·87	3·48

Tabelle 3a. Vergleich der Intensitäten im *KSCN*. Zone [010].

$h\,k\,l$	I_{exp}	$S_{exp} = \sqrt{\frac{I}{L'}}$	$\frac{S_{ber}}{12}$
Reihe (0 0 *l*).			
0 0 2	30	1·8	0·8
0 0 4	150	**6·2**	**6·2**
0 0 6	—	—	0·5
0 0 8	15	2·5	2·8

In dieser Reihe ist S_{ber} von den Parameterwerten unabhängig.

$h\,k\,l$	I_{exp}	S_{exp}	U_1 $\frac{S'}{12}$	U_2 $\frac{S''}{12}$
Reihen (*h* 0 0) und (*h* 0 *l*).				
2 0 0	80	3·1	3·5	3·1
4 0 0	—	—	0·1	0·6
6 0 0	40	2·2	3·0	3·3
8 0 0	5	1·2	1·9	1·7
2 0 2	80	3·7	4·8	5·4
4 0 2	25	3	4·65	4·9
6 0 2	—	—	0·48	0·25

Tabelle 3a (Fortsetzung).

$h\,k\,l$	I_{exp}	S_{exp}	U_1 $\frac{S'}{12}$	U_2 $\frac{S''}{12}$
2 0 4	12·5	1·97	1·65	1·9
4 0 4	—	—	0	0·16
6 0 4	5·5	1·57	2·55	2·8
2 0 6	1	0·7	2·3	2·55
4 0 6	5·4	1·61	2·9	3·1
2 0 8	3	1·06	0·97	0·8
2 0 1	12	1·28	0·58	0·73
4 0 1	—	—	0·24	0·57
6 0 1	3·25	1·27	0·87	1·1
2 0 3	3·0	0·84	0·42	0·45
4 0 3	0·65	0·5	0	0·39
6 0 3	1·56	0·86	0·7	0·91
2 0 5	2·25	0·97	0·6	0·59
4 0 5	—	—	0·1	0·29
6 0 5	1·0	0·61	0·62	0·93

Tabelle 3b. **Vergleich der Intensitäten im** *TlSCN*. Zone [010].

$h\,k\,l$	I_{exp}	$S_{exp} = \sqrt{\frac{I}{L'}}$	$\frac{S_{ber}}{16·5}$
Reihe $(0\,0\,l)$.			
0 0 2	1200	**11·4**	**11·4**
0 0 4	630.	12·7	14·1
0 0 6	300	12·4	6·9
0 0 8	260	10·5	9·0
Reihen $(h\,0\,0)$ **und** $(h\,0\,l)$.			
2 0 0	2000	15·3	14·0
4 0 0	360	10·4	9·0
6 0 0	160	8·9	9·4
8 0 0	200	7·15	7·5
2 0 2	2000	18·7	14·0
2 0 4	595	13·6	10·0
2 0 6	325	12·5	9·1
2 0 8	250	9·7	7·3
4 0 2	560	13·9	11·9
4 0 4	408	13·6	7·6
4 0 6	290	11·8	9·0
6 0 2	300	14·5	7·3
6 0 4	330	12·2	8·5
6 0 6	160	6·5	6·2

Es wurde versucht, durch Berechnung der Interferenzen $hk0$ zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden. Es zeigte sich, dass die erste Anordnung (gewinkelt) die Intensitäten etwas besser als die zweite wiedergibt, dass aber eine eindeutige Entscheidung nicht getroffen werden kann.

5. Übertragung der *KSCN*-Parameter auf das *TlSCN*.

Bei der Übertragung der aus dem Kaliumsalz gewonnenen Parameter wurden die Werte noch in geringen Grenzen variiert, um eine möglichst gute Wiedergabe der experimentellen Daten zu erzielen. Die unmittelbar am *Tl*-Salz gewonnenen Koordinaten v_K und v_S wurden beibehalten.

Die besten Resultate wurden mit folgenden Werten erzielt:

	u-Parameter		*v*-Parameter
Tl:	90° = 0·25	*Tl*:	79° ± 1° = 0·220 ± 3
S:	42° ± 3° = 0·117 ± 8	*S*:	210° ± 5° = 0·583 ± 14
C:	148° ± 5° = 0·410 ± 14	*C*:	267° ± 7° = 0·735 ± 20
N:	148° ± 5° = 0·410 ± 14	*N*:	332° ± 7° = 0·920 ± 20

Mit diesen Parametern errechnen sich folgende Atomabstände:

Abstand *Tl—S* ist abwechselnd gleich 3·24 Å und 3·4 Å
„ *S—C* „ gleich . . . . 2·27 Å
„ *C—N* „ „ . . . . 1·21 Å
Spektroskopisch . . . . 1·17 A
Abstand *Tl—N* ist abwechselnd gleich . 2·97 Å und 3·15 Å.

E. Die Debye-Scherrer-Diagramme.

Als letzte Prüfung für die gefundenen Parameterwerte wurden die Intensitäten auf den Debye-Scherrer-Diagrammen durchgerechnet. Zur Herstellung dieser Aufnahmen wurde die Methode der Verdünnung nach Möller und Reis[1]) angewendet, um den Einfluss der Absorption möglichst auszuschalten.

Um das Thallorhodanid in genügend feingepulverter Form zu erhalten, wie es für die Debye-Scherrer-Aufnahmen nötig ist, wurde es aus einer Lösung von $TlNO_3$ durch Kaliumrhodanid gefällt. Ein anderer Weg bestand darin, dass das *TlNCS* aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt wurde. Der Niederschlag wurde in beiden Fällen noch im Achatmörser gepulvert und durch ein feinmaschiges Seiden-

[1]) Möller und Reis, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 317 bis 339. 1929.

tuch gebeutelt. Dadurch wurde erreicht, dass der Durchmesser einzelner Körner nur selten 0·01 mm überstieg. Zur Verdünnung wurde das so gewonnene Pulver mit Collolith im Verhältnis 1 : 20 gemischt, und aus der geschmolzenen Masse wurden Fäden von etwa 0·3 mm Dicke gezogen, die dann für die Aufnahmen verwendet wurden.

Auch das Kaliumrhodanid liess sich nicht ohne weiteres im Achatmörser genügend fein pulvern. Die Substanz wurde daher aus alkoholischer Lösung mit Äther oder Aceton gefällt und dann erst im Achatmörser gepulvert. Die Mischung mit dem Verdünnungsmittel (Collolith) erfolgte im Verhältnis 1 : 1.

Die Diagramme wurden photometriert und die Photometerkurven nach empirischen Schwärzungskurven ausgewertet. Die einzelnen Maxima wurden ausgemessen und ihre Höhe vom Fusspunkt bis zur Spitze für die Rechnung benutzt, da diese Höhe unter bestimmten Bedingungen der Gesamtintensität der Linien proportional ist[1]).

Die Intensität der Reflexe einzelner Ebenen wurde nach der Formel

$$I = (\Sigma S)^2 \cdot L \cdot H$$

berechnet. ΣS ist die Summe der Strukturfaktoren der einzelnen Atomarten, $L = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$ der LORENTZ-Faktor, H der Häufigkeitsfaktor.

Da die einzelnen DEBYE-SCHERRER-Kreise wegen der Pseudotetragonalität der Salze niemals einer einzigen Ebene entsprechen, so mussten die für die einzelnen Ebenen berechneten Intensitäten addiert und die Summe musste mit den gemessenen Werten verglichen werden (Tabellen 4a und 4b).

Es zeigte sich, dass die auf Grund der WEISSENBERG-Aufnahmen gefundenen Parameter im $KSCN$ noch abgeändert werden mussten. Besonders auffallend war die Unstimmigkeit bei den Ebenen (022), (202) und (310), (130). Es gelang aber durch eine kleine Änderung an der Lage von C und N die Unstimmigkeiten einigermassen auszugleichen.

Auch bei den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen zeigte es sich, dass die Parameterwerte, die einer gestreckten Kette SCN entsprechen, eine weniger gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergeben als diejenigen, die eine gewinkelte Anordnung dieser Atome zur Folge haben.

---

[1]) MÖLLER und REIS, loc. cit.

Tabelle 4a. Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten im *KSCN*.

Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm.

Nr.	sin ϑ	$h k l$	I_{exp}	I_{ber}
1	0·230	020, 200, 012	**9·2**	**9·2**
2	0·260	112, 210, 120, 201	42·6	39·2
3	0·275	121, 211	10·2	11·0
4	0·307	022, 202	6·0	10·2
5	0·327	122, 212, 220	2·6	3·9
6	0·347	030, 221, 113	0·5	0·64
7	0·365	310, 130	3·2	7·6
9 u. 10	0·403	032, 123, 213, 004	4·7	6·4
14	0·465	040, 400, 024, 204 232, 322	1·9	2·17
15	0·479	140, 410, 401, 124, 214 133, 313, 141, 411, 330	1·3	2·1
16	0·503	042, 402, 331	1·8	2·4
17	0·518	240, 420, 142, 412 233, 323, 224	1·8	2·2
18	0·530	034, 332, 241, 421	1·2	1·75
19	0·547	134, 314, 242, 422, 403	1·1	3·3

Tabelle 4b. Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten im *TlSCN*.

Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm.

Nr.	sin ϑ	$h k l$	I_{exp}	I_{ber}
2	0·203	002	**1·9**	**1·9**
3	0·226	200, 020, 012	5·5	4·6
4	0·260	210, 120, 201, 112	9·7	9·7
5	0·274	211, 121	0·7	0·2
7	0·306	022, 202	3·2	4·2
8	0·323	220, 212, 122	1·6	2·1
9	0·340	030, 221, 113	0·25	0·29
10	0·361	310, 130	2·0	2·6
11	0·381	203, 222, 311, 131	1·1	1·75
31	0·413	320, 230, 312, 132 004, 321, 231, 014	1·6	3·1
14	0·438	114	0·65	1·05
15	0·457	400, 040, 322, 232	0·5	0·9
16	0·468	410, 140, 401, 204, 024	0·55	1·1

Die endgültigen Parameterwerte sind dann:

	u-Parameter		v-Parameter
K:	$90° = 0·25$	K:	$75° \pm 1° = 0·208 \pm 2$
S:	$40° \pm 3° = 0·110 \pm 8$	S:	$216° \pm 3° = 0·600 \pm 8$
C:	$140° \pm 5° = 0·390 \pm 14$	C:	$273° \pm 5° = 0·760 \pm 14$
N:	$150° \pm 5° = 0·416 \pm 14$	N:	$335° \pm 5° = 0·930 \pm 14$

Atomabstände.

Der Abstand $K-S$ beträgt 3·35 und 3·30 Å abwechselnd
„ „ $K-N$ „ 2·92 „ 3·04 Å „
„ „ $S-C$ „ 2·12 Å
„ „ $S-N$ „ 2·99 Å
„ „ $C-N$ „ 1·16 Å
Spektroskopisch 1·17 Å.

Für die Intensität der Linien des Thalliumsalzes haben die kleinen Änderungen an den Parametern von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen wegen des überwiegenden Einflusses des Thalliumatoms keine Bedeutung.

F. Vergleich mit der Arbeit H. P. Klug.

Die vorliegende Arbeit war abgeschlossen, als in der Zeitschrift für Kristallographie die Arbeit von H. P. Klug[1]) über die Struktur des Kaliumrhodanids erschien. Diese Arbeit kommt im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie unsere, nur auf einem anderen Wege.

In Bezug auf Elementarkörper, Raumgruppe und Punktlagen decken sich beide Arbeiten; kleine Abweichungen in der absoluten Länge der Achsen (2 bis 6‰) liegen im Bereich der beiderseitigen Messgenauigkeit.

Auch die Parameter von K, S und N stimmen in beiden Arbeiten ungefähr überein; die Abweichungen könnte man dadurch erklären, dass bei Klug kein Wärmeabfall der F-Werte in Betracht gezogen worden ist, während in dieser Arbeit ein solcher angenommen wurde.

In Bezug auf die Achsenbenennung behält Klug die Grothsche Aufstellung bei; ausserdem ist der Koordinatennullpunkt gegenüber dem in unserer Arbeit angenommenen um $\frac{a}{2}$ verschoben. Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen sind auf unsere Aufstellung bezogen.

Tabelle 5.

Diese Arbeit		Klug	
v	u	v	u
K: 75° = 0·21	S: 40° = 0·11	K: 76° = 0·21	S: 34° = 0·09
S: 216° = 0·60	C: 140° = 0·39	S: 216° = 0·60	C: 97° = 0·27
C: 273° = 0·76	N: 150° = 0·41	C: 286° = 0·79	N: 144° = 0·40
N: 335° = 0·93	K: 90° = 0·25	N: 331° = 0·92	K: 90° = 0·25

[1]) H. P. Klug, Z. Krist. 85, 214. 1933.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Arbeiten besteht nur in Bezug auf die Lage des C-Atoms. Klug ist im Anschluss an L. Pauling von vornherein von der Annahme ausgegangen, das Ion NCS wäre analog zu NCO gestreckt; auf dieser Annahme fussend, berechnete er nach der Methode von Pauling die mutmasslichen Lagen der Atome, wobei das Kohlenstoffatom zwischen Schwefel und Stickstoff gesetzt wird, in einer Entfernung vom Stickstoffatom, die dem aus spektroskopischen Bestimmungen bekannten Abstand $C-N$ entspricht (siehe S. 7). Später änderte er die Koordinatenwerte für Kalium und Schwefel, um eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen röntgenographischen Ergebnissen zu erzielen; die Werte für Kohlenstoff und Stickstoff lässt er aber unverändert, und verzichtet von vornherein darauf, diese auf röntgenographischem Wege genauer zu bestimmen. Zum Unterschied davon ist in der vorliegenden Arbeit keine Voraussetzung über die Form des NCS-Ions gemacht worden und auch die benutzten Atomabstände dienten nur dazu, die Zahl der durchzurechnenden Lagen einzuschränken. Es ist bemerkenswert, dass trotzdem eine ganz ähnliche Anordnung (bis auf das C-Atom) erhalten wurde. Die Diskrepanz der C-Lagen kann auf röntgenographischem Wege wohl zur Zeit nicht geklärt werden. Mit den von uns angenommenen F_T-Werten würde mit der Klugschen C-Lage z. B. das Intensitätsverhältnis (080) : (082) falsch herauskommen. Eine exakte Entscheidung auf röntgenographischem Wege kann wohl nur durch genauere Erfassung des Wärmefaktors gewonnen werden.

III. Zusammenfassung.

1. Das Thallorhodanid kristallisiert im Gegensatz zu den Literaturangaben nicht im tetragonalen, sondern im rhombischen System. Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist V_h^{11}. Die Kantenlängen sind zu:

$$a = 6{\cdot}80 \text{ Å}, \quad b = 6{\cdot}78 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}52 \text{ Å}$$

ermittelt worden. Die Symmetrie ist also pseudotetragonal. Die Dichte des $TlSCN$ ist 4·958. Der Elementarkörper enthält vier Moleküle.

2. Das Kaliumrhodanid kristallisiert in Übereinstimmung mit den früheren kristallographischen Messungen rhombisch-holoedrisch und gehört ebenfalls der Raumgruppe V_h^{11} an. Die Kantenlängen der Elementarkörper sind:

$$a = 6{\cdot}67 \text{ Å}, \quad b = 6{\cdot}65 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}54 \text{ Å}.$$

Der Elementarkörper enthält vier Moleküle.

3. Die gefundenen Atomanordnungen entsprechen in beiden Substanzen einer gewinkelten *SCN*-Kette (Winkel ungefähr gleich 125° bis 130°). Die Möglichkeit einer gestreckten Kette konnte aber nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

Herrn Prof. Dr. HERRMANN, Charlottenburg, danken wir für die freundliche Überlassung eines Röntgengoniometers. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit durch die Beschaffung von Hilfsapparaten. Herrn Dr. P. ROSBAUD, Berlin, danken wir für manche Ratschläge zu Anfang der Arbeit.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Über die Elektrizitätsleitung in festem Silbersulfid, -selenid und -tellurid.

Von

C. Tubandt und H. Reinhold.

(Eingegangen am 17. 10. 33.)

Durch Überführungsmessungen in neuer, auf Ausnutzung der Verschiedenheit der Bildungsgeschwindigkeiten von α-Ag_2S, α-Ag_2Se und α-Ag_2Te fussender Versuchsanordnung wird der Nachweis geführt, dass die drei Verbindungen gemischte Leiter mit stark überwiegender Elektronenleitung sind.

Seit Faraday im Jahre 1834 die ersten Beobachtungen über die Elektrizitätsleitung im Schwefelsilber veröffentlicht hat, ist diese Verbindung wegen ihres auffallenden Verhaltens als Elektrizitätsleiter bis in die neueste Zeit hinein von zahlreichen Forschern immer wieder aufs neue und mit den widersprechendsten Ergebnissen untersucht worden. Bald glaubte man, aus dem jeweils gewonnenen Versuchsmaterial auf rein elektrolytische, bald auf rein metallische Leitungsart der Verbindung schliessen zu müssen. Einschliesslich der Annahme eines Zwischengebietes mit gemischter Leitung gibt es kaum eine Möglichkeit, die von den verschiedenen Autoren nicht diskutiert oder auch als experimentell erwiesen angesehen worden wäre[1]). Dieser Widerstreit der Meinungen schien eine endgültige Erledigung gefunden zu haben, nachdem eine Methode gefunden war[2]), die alle nur erdenklichen, beim Stromdurchgang durch feste Stoffe auftretenden Störungen sicher auszuschalten und die Prüfung der Gültigkeit oder Ungültigkeit des Faradayschen Gesetzes als einzig sicheres Kriterium für die Feststellung der Leitungsart zu benutzen gestattet. Mit dieser Methode wurde der Nachweis erbracht[1]), dass eine Silberanode im Kontakt mit α-Schwefelsilber beim Stromdurchgang einen dem Faradayschen Gesetz quantitativ entsprechenden Angriff erfährt, und dass weiter im Inneren der Verbindung eine gleichfalls dem Faradayschen Gesetz entsprechende Gewichtsmenge von Silber in der positiven Stromrichtung durch beliebige Querschnitte der Verbindung hindurchtranspor-

[1]) Eine kritische Zusammenstellung der älteren Literatur findet sich bei C. Tubandt, S. Eggert und G. Schibbe, Z. anorg. Ch. **117**, 1. 1921. [2]) C. Tubandt und S. Eggert, Z. anorg. Ch. **110**, 196. 1920. C. Tubandt, Z. anorg. Ch. **115**, 105. 1920. Vgl. auch Anm. 1.

tiert wird. Auf Grund dieses Ergebnisses musste der Schluss gezogen werden, dass das Schwefelsilber in seiner Hochtemperaturmodifikation einen rein elektrolytischen Leiter darstellt. Nach der gleichen Methode wurde das unterhalb 179° C beständige β-Schwefelsilber als gemischter Leiter charakterisiert, bei dem die Elektronenleitung, beim Umwandlungspunkt sprunghaft mit etwa 20 % der Gesamtleitfähigkeit beginnend, mit sinkender Temperatur allmählich abnimmt, bis sie bei etwa 0° C fast vollkommen hinter der elektrolytischen Leitungsart zurücktritt[1]).

Auf dem gleichen Wege wurden auch die sich ganz ähnlich verhaltenden analogen Verbindungen des Silbers mit Selen und Tellur in ihren Hochtemperaturmodifikationen als rein elektrolytische Leiter charakterisiert, während die β-Modifikationen ein praktisch rein metallisches Leitvermögen besitzen[2]).

Nachdem durch diese Feststellungen die Frage nach dem Leitungscharakter der drei Verbindungen endgültig geklärt schien, wurden bei weiteren Untersuchungen ihrer α-Modifikationen neue Beobachtungen gemacht, die mit der Annahme ausschliesslicher oder auch nur vorwiegender elektrolytischer Leitung schwer verträglich sind. Es sind dies in erster Linie das von verschiedenen Autoren[3]) übereinstimmend festgestellte, für feste Elektrolyte ganz ungewöhnlich hohe spezifische Leitvermögen, sein negativer Temperaturkoeffizient, die Ungültigkeit der bei allen anderen bisher untersuchten festen Elektrolyten bewährten EINSTEINschen Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Diffusion[4]), die Feststellung des HALL-Effektes[5]), die geringe EMK der festen Salzbildungsketten[6]) und schliesslich die Beobachtung, dass die Leitfähigkeit des α-Silbersulfids und -selenids durch Aufnahme von überschüssigem Schwefel (Selen) stark herabgesetzt wird[7]). Alle diese Beobachtungen lassen sich einheitlich deuten, wenn die Annahme vor-

[1]) C. TUBANDT, Z. Elektrochem. **26**, 358. 1920. C. TUBANDT, S. EGGERT und G. SCHIBBE, Z. anorg. Ch. **117**, 1. 1921. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. anorg. Ch. **160**, 222. 1927. [2]) C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN, Z. Elektrochem. **39**, 228. 1933. [3]) K. BAEDECKER, Ann. Physik **22**, 749. 1907. F. KLAIBER, Ann. Physik **3**, 229. 1929. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. Elektrochem. **37**, 589. 1931. C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN, Z. Elektrochem. **39**, 228. 1933. [4]) C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. physikal. Ch. **129**, 69. 1927. Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. Elektrochem. **37**, 589. 1931. Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 874. 1931. G. v. HEVESY und W. SEITH, Z. anorg. Ch. **180**, 150. 1929. Z. Physik **56**, 869. 1929. [5]) F. KLAIBER, Ann. Physik **3**, 229. 1929. [6]) C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 25. 1933. [7]) C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. Elektrochem. **37**, 874. 1931.

wiegend metallischer Leitfähigkeit gemacht wird; doch gerade diese Annahme schien durch das Ergebnis der Überführungsmessungen widerlegt, denen gegenüber auch gelegentlich gefundene Abweichungen von der Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes nichts Entscheidendes auszusagen vermochten[1]).

Ein neuer Weg zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten eröffnete sich, als wir bei der Durchführung von Überführungsmessungen mit Silberselenid und besonders mit Silbertellurid auf gewisse während des Stromdurchganges auftretende Anomalien stiessen, die zur näheren Untersuchung der Bildung dieser Verbindungen und des Silbersulfids aus den Elementen und zur Aufklärung des Mechanismus dieser Vorgänge Veranlassung gaben. Wie wir in einer vor kurzem erschienenen Arbeit ausführlich nachgewiesen haben[2]), vollzieht sich die Neubildung der drei Verbindungen auch dann noch mit grosser Geschwindigkeit, wenn die beiden Elemente durch dicke Schichten der Verbindungen, so wie sie bei den Überführungsmessungen angewendet werden, voneinander getrennt sind: An der Phasengrenze $\overset{\text{I}}{Ag_2X} \mid \overset{\text{II}}{X} \; (X = S, Se, Te)$ treten gemäss der Gleichung

$$2Ag^+_{(\text{I})} + X^{2-}_{(\text{I})} + X_{(\text{II})} = 2Ag^+_{(\text{II})} + X^{2-}_{(\text{II})} + X_{(\text{I})}$$

gleichzeitig Ag^+-Ionen und Elektronen aus der Ag_2X-Phase zu dem negativen Element unter Neubildung von Ag_2X über, während die infolge dieser Abwanderung von Silber in der Salzphase zurückbleibenden S-, Se-, Te-Atome erst dann, wenn der Vorgang durch die ganze Salzmasse fortgeschritten ist, an der Phasengrenze $Ag_2X \mid Ag$ mit dem Silber in Reaktion treten und damit für die aus der Salzphase primär abgewanderten Ag^+-Ionen und Elektronen Ersatz schaffen. Durch diese Feststellung war die Eindeutigkeit der aus Überführungsmessungen zu ziehenden Schlüsse in Frage gestellt; denn es musste mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass beim Stromdurchgang in der Kombination:

$$Ag\text{-Anode} \mid Ag_2X \text{ I} \mid \text{II} \mid \text{III} \mid AgJ \text{ I} \mid \text{II} \mid \text{III} \mid Pt\text{-Kathode},$$

in der die Überführungsmessungen zwecks sicherer Vermeidung des Durchwachsens von Silberfäden im Falle von Ionenleitung ausgeführt worden waren, das im Falle des Vorliegens metallischer Leitung der

[1]) Vgl. auch W. JOST und H. RÜTER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 48. 1933.
[2]) C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN, Z. Elektrochem. **39**, 227. 1933. Bezüglich des α-Ag_2S vgl. auch C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 42. 1933.

drei Verbindungen an der Kontaktstelle Ag_2X III | AgJ I durch Umsatz mit dem dort sich entladenden Jod frei werdende negative Element nach dem eben angegebenen Mechanismus mit der Silberelektrode reagiert. Diese sekundäre Reaktion würde, da Schwefel (Selen, Tellur) in der Strommenge äquivalenter Gewichtsmenge entstehen würde, eine dem Faradayschen Gesetz entsprechende Gewichtsabnahme der Silberanode zur Folge haben, an Stelle in Wirklichkeit vorhandener metallischer also elektrolytische Leitung vorgetäuscht werden können. Wir haben daher bereits in der vorerwähnten Arbeit[1]) nach einer vorausgegangenen Diskussion mit C. Wagner[2]) unter Berücksichtigung dieser möglichen Fehlerquelle die Überführungsmethode in ihrer Anwendung auf die drei Verbindungen erneut einer Nachprüfung unterzogen.

Dabei hat sich gezeigt, dass ein grosser Teil aller beim Stromdurchgang zu beobachtenden Erscheinungen mit der Annahme sowohl elektrolytischer als auch metallischer Leitfähigkeit der drei Verbindungen verträglich ist. Eine eindeutige Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten schien jedoch insbesondere beim α-Silbertellurid auf Grund der Beobachtung getroffen werden zu können, dass in der Kombination Ag | Ag_2Te | Te bei den angewandten Versuchstemperaturen (200° bis 300° C) die Reaktion nur sehr langsam über den Primärvorgang — Diffusion von Silber aus dem Ag_2Te in das Tellur bzw. in die tellurhaltige Phase — hinauskommt, da metallisches Silber mit tellurhaltigem Ag_2Te nur sehr träge reagiert. Wenn man daher bei der Überführungsmessung zwischen Silberanode und Ag_2Te Jodsilber einschiebt, also in der Kombination:

Ag-Anode | AgJ I | Ag_2Te I | II | III | AgJ II | III | IV | Pt-Kathode

elektrolysiert, so müsste bei metallischer Leitung des Ag_2Te an der Kontaktstelle AgJ I | Ag_2Te I am Silbertellurid als Kathode gegenüber AgJ I metallisches Silber in dem Strom äquivalenter Menge auftreten, während die Ag_2Te-Zylinder wie bei fehlendem AgJ I infolge Übertrittes von Ag^+-Ionen und Elektronen in das gleichzeitig am Kontakt Ag_2Te III | AgJ II entstehende Tellur hinein erheblich an Gewicht verlieren müssten. Da von beidem aber nicht das geringste zu beobachten war (vgl. loc. cit., Tabelle 8a und 8b), so schien damit überzeugend nachgewiesen, dass im Kontakt mit dem elektrolytisch leitenden AgJ eine Entladung von Ionen am α-Ag_2Te nicht statt-

[1]) C. Tubandt, H. Reinhold und A. Neumann, loc. cit. [2]) Vgl. C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 42. 1933.

findet, die Verbindung also rein elektrolytisch leitet. Eine ähnliche Beweisführung war für das α-Ag_2Se möglich, und da in dem sonstigen Verhalten der drei Verbindungen eine weitgehende Analogie besteht, so schien die Annahme rein elektrolytischer Leitungsart für α-Silbersulfid, -selenid und -tellurid trotz aller dann bestehen bleibenden theoretischen Schwierigkeiten experimentell nach wie vor gut begründet. Die Eindeutigkeit dieser Schlüsse konnte nunmehr nur noch durch die Annahme erschüttert werden, dass im Kontakt mit AgJ am Ag_2Te (Ag_2Se) sich entladendes Silber im Gegensatz zum kompakten Metall gegenüber dem infolge des Primärvorganges tellur-(selen-)haltig gewordenen Ag_2Te (Ag_2Se) eine so stark gesteigerte Reaktionsfähigkeit besitzt, dass im Anschluss an die Entladung der Ag^+-Ionen die Ausbildung der Metallphase vollkommen unterbunden wird[1]). Zur Begründung dieser Annahme lagen aber keine speziellen experimentellen Anhaltspunkte vor. Erst unter Ausnutzung neugewonnener Erfahrungen bei der weiter fortgesetzten Untersuchung des Bildungsvorganges der Verbindungen ist es uns schliesslich gelungen, eine eindeutige experimentelle Entscheidung zugunsten einer vorwiegend metallischen Leitfähigkeit aller drei Verbindungen herbeizuführen. Für das α-Ag_2S hat gleichzeitig auch C. Wagner[1]) auf einem unabhängigen Wege den experimentellen Nachweis vorwiegend metallischer Stromleitung erbracht.

Experimenteller Teil[2]).

Betrachtet man als Mass für die Bildungsgeschwindigkeit der drei Silberverbindungen in der Anordnung $Ag \mid Ag_2X \mid X$ den Gewichtsverlust, den die Silberplatte unter sonst gleichen Bedingungen (Querschnitt und Dicke der Ag_2X-Schicht, Temperatur) in der Zeiteinheit erfährt, so ergibt sich (vgl. Tabelle 1) eine deutliche Abstufung in der Reihenfolge α-$Ag_2S > \alpha$-$Ag_2Se \gg \alpha$-Ag_2Te. Da die Geschwindigkeiten der Primärvorgänge (Diffusion von Ag^+-Ionen und Elektronen aus der Ag_2X-Phase in die X-Phase) im Falle des Ag_2S und Ag_2Se etwa ebenso gross sind wie die der Sekundärvorgänge (Reaktion an der Phasengrenze $Ag \mid Ag_2X$), so bildet sich in beiden Fällen nach

[1]) Vgl. C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 469. 1933. Hier wird darauf aufmerksam gemacht, dass erhebliche Übersättigungen für die Neubildung einer Metallphase auch sonst vielfach beobachtet worden sind. Vgl. z. B. M. Volmer, Z. Elektrochem. **35**, 555. 1929. [2]) Unter Mitwirkung der Herren Dipl.-Ing. Sturm und Dipl.-Ing. Otto.

Tabelle 1. $2\,Ag + X = Ag_2X$ ($X = S$, Se, Te). $t = 190°$ C.

	$2\,Ag + S = Ag_2S$	$2\,Ag + Se = Ag_2Se$	$2\,Ag + Te = Ag_2Te$
	Gewichtsänderung	Gewichtsänderung	Gewichtsänderung
X	—	} + 0·1652	} + 0·3782
Ag_2X I[1]	+ 0·1894		
„ II	— 0·0078	— 0·0032	— 0·1856
„ III	— 0·0042	— 0·0038	— 0·1914
Ag	— 0·1621	— 0·1586	— 0·0012
Versuchsdauer	20 Minuten	3 Stunden	15 Stunden

einer Induktionsperiode von wenigen Minuten (Ag_2S) bzw. etwa 1 Stunde (Ag_2Se) ein stationärer Zustand aus, so dass, bei verhältnismässig kleiner stationärer Konzentration an überschüssigem Schwefel bzw. Selen in der Ag_2X-Phase, in der Zeiteinheit ebensoviel Ag_2X in der X-Phase neugebildet wird, als der Abnahme der Silberplatte entspricht. Bei der Kombination $Ag \mid Ag_2Te \mid Te$ werden infolge des rasch verlaufenden Primärvorganges in der Tellurphase gleichfalls beträchtliche Mengen von Ag_2Te gebildet; da aber die Geschwindigkeit des Sekundärvorganges demgegenüber praktisch zu vernachlässigen ist, so erfolgt hier die Ag_2Te-Bildung praktisch ausschliesslich auf Kosten von Ag^+-Ionen der Ag_2Te-Phase. Eine eigentliche Neubildung von Ag_2Te findet daher bei der angewandten Temperatur (200° bis 300° C) kaum statt sondern lediglich eine Verschiebung aus der einen in die andere Phase. Da die Geschwindigkeit der Neubildung von Ag_2Te demzufolge durch die Geschwindigkeit des Sekundärvorganges an der Phasengrenze $Ag \mid Ag_2Te$ als dem langsameren Vorgang bzw. durch die Geschwindigkeit bestimmt ist, mit der die Nachlieferung der infolge des Primärvorganges aus der Ag_2Te-Phase abgewanderten Ag^+-Ionen (und Elektronen) erfolgt, so konnte erwartet werden, dass die Geschwindigkeit der Neubildung von Ag_2Te beschleunigt werden würde, wenn gemäss der Kombination $Ag \mid Ag_2S \mid Ag_2Te \mid Te$ zwischen Silbertellurid und Silberplatte etwa eine Schicht von Silbersulfid eingeschoben wird, weil die Hemmung an der Phasengrenze $Ag \mid Ag_2X$ dann fortfällt. Voraussetzung hierzu ist, dass etwaige Hemmungen, die sich dem Übergang der Ag^+-Ionen (und Elektronen) aus der Ag_2S-Phase in die tellurhaltige Ag_2Te-

[1]) Die Höhe und der Durchmesser der einzelnen Salzzylinder betrugen hier wie auch bei den folgenden Versuchen immer etwa 0·3 bzw. 1 cm.

Phase etwa aus Affinitätsgründen entgegenstellen könnten[1]), gegenüber den Hemmungen, denen die Vorgänge an der Phasengrenze $Ag \mid Ag_2Te$ unterliegen, merklich zurücktreten.

Tabelle 2. $2\,Ag + Te = Ag_2Te$. $t = 190°$ C.

1		2	
	Gewichtsänderung		Gewichtsänderung
Te	+ 0·6889	Te	+ 0·4095
Ag_2Te I	− 0·2332	Ag_2Te I	− 0·1129
„ II	− 0·2211	„ II	− 0·0529
„ III	− 0·2027	„ III	− 0·0576
Ag_2S I	− 0·0290	Ag_2S I	− 0·0008
„ II	− 0·0116	„ II	− 0·0010
		Ag	− 0·1843
Versuchsdauer	15 Stunden		2 Stunden

Ein unter diesem Gesichtspunkt in der Anordnung: $Ag_2S \mid Ag_2Te \mid Te$, also ohne Verwendung einer Silberplatte durchgeführter Versuch (Tabelle 2, Nr. 1) zeigt durch die Gewichtsabnahme der Ag_2S-Zylinder an, dass in der Tat reines Ag_2S an tellurhaltiges Ag_2Te Ag^+-Ionen (und Elektronen) abzugeben vermag, so dass schwefelhaltiges, dem Silber gegenüber sehr reaktionsfähiges Silbersulfid zurückbleibt. In der Kombination mit Silber: $Ag \mid Ag_2S \mid AgTe \mid Te$ findet dementsprechend die Neubildung von Ag_2Te, gemessen an der Gewichtsabnahme der Silberplatte, unter erheblicher Beschleunigung mit etwa der gleichen Geschwindigkeit statt (0·18 g in 2 Stunden, vgl. Tabelle 2, Nr. 2), wie die Bildung von Ag_2Se in der einfachen Kombination $Ag \mid Ag_2Se \mid Se$ (etwa 0·16 g in 3 Stunden, vgl. Tabelle 1). In ähnlicher Weise wird die Bildungsgeschwindigkeit von Ag_2Se stark beschleunigt, wenn zwischen Ag_2Se und Ag eine Ag_2S-Schicht eingeschaltet wird: Gewichtsabnahme der Silberplatte etwa 0·5 g in 2 Stunden gegenüber 0·16 g in 3 Stunden ohne Zwischenschaltung von Ag_2S. Ebenso vermag Zwischenschaltung von Ag_2Se in der Kombination $Ag \mid Ag_2Se \mid Ag_2Te \mid Te$ die Bildung von Ag_2Te noch merklich zu beschleunigen: dieselbe Gewichtsabnahme der Silberplatte um 0·001 g, die in der einfachen Kombination $Ag \mid Ag_2Te \mid Te$ erst nach 15 Stunden erreicht wurde, trat bei Zwischenschaltung von Ag_2Se schon nach 2 Stunden ein, während 15stündige Erhitzung mit Ag_2Se eine Gewichtsabnahme um 0·004 g bewirkte.

[1]) Durch Zwischenschalten von AgJ wird die Reaktion praktisch vollkommen unterbunden. Vgl. C. Tubandt, H. Reinhold und A. Neumann, loc. cit., Tabelle 10a, Nr. 5.

Ein gleicher Effekt war schliesslich auch zu erwarten, wenn bei der Bildung von Silbertellurid zwischen Silberplatte und Silbertellurid gleichzeitig je eine Schicht von Ag_2S und Ag_2Se eingeschoben wird.

Tabelle 3. $t = 190°$ C. Versuchsdauer 1 Stunde.

1. Ohne Stromdurchgang		2. Stromstärke: 50 mA	
	Gewichtsänderung		Gewichtsänderung
—	—	*Pt*-Kathode	} + 0·2024
—	—	AgJ I	
—	—	„ II	0·0000
Te	+ 0·3110	„ III	0·0000
Ag_2Te	— 0·0788	Ag_2Te	— 0·1129
Ag_2Se	— 0·0010	Ag_2Se	— 0·0007
Ag_2S	— 0·0020	Ag_2S	— 0·0024
Ag	— 0·2304	*Ag*-Anode	— 0·0871
		Ag im Coulometer	0·2026

Nach Tabelle 3, Nr. 1 beträgt unter diesen Bedingungen der Angriff der Silberplatte etwa 0·23 g in 1 Stunde gegenüber nur 0·0012 g in der Kombination mit Ag_2Te allein. Auch wenn, wie bei dem in Tabelle 4 unter Nr. 1 aufgeführten Versuch, je drei Schichten der drei Silberverbindungen verwendet werden, die gesamte Schichtdicke also gegenüber der in Tabelle 1 verdreifacht wird, ist die an der Gewichtsabnahme der Silberplatte gemessene Bildungsgeschwindigkeit von Ag_2Te noch wesentlich grösser als in der einfachen Kombination $Ag \mid Ag_2Te \mid Te$, oder auch in der Kombination $Ag \mid Ag_2Se \mid Ag_2Te \mid Te$.

Tabelle 4. $t = 190°$ C. Versuchsdauer 2 Stunden.

1. Ohne Stromdurchgang		2. Stromstärke: 25 mA	
	Gewichtsänderung		Gewichtsänderung
—	—	*Pt*-Kathode	} + 0·1959
—	—	AgJ I	
—	—	„ II	0·0000
Te	+ 0·2553	„ III	0·0000
Ag_2Te I	— 0·0569	Ag_2Te I	— 0·0669
„ II	— 0·0582	„ II	— 0·0583
„ III	— 0·0566	„ III	— 0·0551
Ag_2Se I	— 0·0018	Ag_2Se I	— 0·0017
„ II	— 0·0015	„ II	— 0·0016
„ III	— 0·0009	„ III	— 0·0010
Ag_2S I	— 0·0013	Ag_2S I	— 0·0016
„ II	— 0·0012	„ II	— 0·0009
„ III	— 0·0009	„ III	— 0·0012
Ag	— 0·0772	*Ag*-Anode	— 0·0086
		Ag im Coulometer	0·1959

Im Hinblick auf die bei den Überführungsmessungen aufgetretenen Schwierigkeiten lassen sich die Ergebnisse der Reaktionsversuche noch nach einem anderen Gesichtspunkte miteinander vergleichen. Statt wie vorhin die Gewichtsabnahme der Silberplatte im Kontakt mit wechselnden Verbindungen Ag_2X bei festgehaltenem negativem Element X einander gegenüberzustellen, soll jetzt angegeben werden, in welcher Weise die Bildungsgeschwindigkeit der drei Verbindungen bei festgehaltener Kombination $Ag \mid Ag_2X$ beeinflusst wird. Geht man etwa von der Kombination $Ag \mid Ag_2S \mid S$ über zu den Kombinationen $Ag \mid Ag_2S \mid Ag_2Se \mid Se$, $Ag \mid Ag_2S \mid Ag_2Te \mid Te$ und schliesslich $Ag \mid Ag_2S \mid Ag_2Se \mid Ag_2Te \mid Te$, so beobachtet man eine in dieser Reihenfolge fortschreitende Verlangsamung der Reaktion mit der Silberplatte. Für die Entscheidung der Frage nach der Leitungsart der drei Verbindungen kann diese Feststellung auf Grund folgender Überlegung ausgenutzt werden: Ersetzt man z. B. in der zuletzt genannten Kombination zwecks Durchführung von Überführungsmessungen das Tellur durch das elektrolytisch leitende Jodsilber, so muss beim Stromdurchgang durch die Kombination

$$Ag\text{-Anode} \mid Ag_2S \mid Ag_2Se \mid Ag_2Te \mid AgJ \mid Pt\text{-Kathode}$$

im Falle rein elektrolytischer Leitung aller vier Silberverbindungen die Silberanode im Kontakt mit dem Schwefelsilber, ebenso wie bei den mit Ag_2S und AgJ allein durchgeführten Überführungsversuchen, eine dem Faradayschen Gesetz entsprechende Gewichtsabnahme erfahren. Während gleichzeitig an der Kathode die gleiche Gewichtsmenge von Silberionen entladen wird, müssen die Zylindergewichte aller vier Verbindungen vollkommen unverändert bleiben, da praktisch nur die Ag^+-Ionen für die elektrolytische Stromleitung in Betracht kommen. Unregelmässigkeiten, die beim Stromdurchgang in der Anordnung $Ag \mid Ag_2Se \cdots$ und besonders in der Anordnung $Ag \mid Ag_2Te \cdots$ auftreten[1]) und dort auf eine hinter der Entladungsgeschwindigkeit zurückbleibende zu geringe Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Anodensilber und entladenem Selen bzw. Tellur zurückgeführt werden könnten, sind — bei der hohen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Silber und schwefelhaltigem α-Ag_2S — durch die Einschaltung von Ag_2S ausgeschlossen. Leiten dagegen Silbersulfid, -selenid und -tellurid metallisch, so muss das Silbertellurid dem elektrolytisch leitenden Jodsilber gegenüber die Rolle der Metallanode über-

[1]) C. Tubandt, H. Reinhold und A. Neumann, loc. cit.

nehmen; es müssen sich also an ihm die Jodionen des AgJ entladen, worauf durch chemischen Umsatz mit dem Ag_2Te elementares Tellur frei wird, während die Ag^+-Ionen des Ag_2Te als Ersatz für die mit dem Strome abwandernden Ag^+-Ionen in das Gitter des AgJ eintreten. Damit werden aber durch den Strom selbst genau die gleichen Bedingungen geschaffen, wie sie in den unter Nr. 1 in Tabelle 3 und 4 aufgeführten Versuchen zur Beobachtung der Reaktion zwischen Silber und Tellur unter Zwischenschaltung von Ag_2S, Ag_2Se und Ag_2Te verwirklicht worden sind. Infolgedessen müssten sich während des Stromdurchganges die gleichen Folgeerscheinungen bemerkbar machen, wie sie oben für die Reaktion zwischen Silber und Tellur unter diesen Bedingungen festgestellt worden sind: Abwanderung von Ag^+-Ionen (und Elektronen) zunächst aus den dem AgJ benachbarten Ag_2Te-Zylindern, Nachlieferung dieser Ionen aus den anschliessenden Ag_2Se- und Ag_2S-Zylindern, bis schliesslich nach dem Eintreten des stationären Zustandes die Silberanode selbst an der Reaktion teilnimmt. Unterbricht man daher den Stromdurchgang, bevor der Primärvorgang die Anode erreicht hat, dann dürfte diese bei rein metallischer Leitung überhaupt nicht angegriffen werden; bei rein elektrolytischer Leitung der drei Verbindungen dagegen müsste sie natürlich eine der Strommenge entsprechende Gewichtsabnahme aufweisen. Eine eindeutige Entscheidung über die Leitungsart ist damit möglich geworden.

Das Ergebnis von Überführungsmessungen, bei denen von einigen der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten Gebrauch gemacht worden ist, ist in den Tabellen 3 (Nr. 2), 4 (Nr. 2) und 5 wiedergegeben, wobei wir uns auf die Anführung von Versuchsanordnungen beschränken, bei denen die Silberanode sich im Kontakt mit Ag_2S befindet. Wie der Vergleich der Gewichtsabnahme der Silberplatte mit der im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge zeigt, ist das Faradaysche Gesetz bei allen diesen Versuchen im Gegensatz zu denen, die in der Anordnung

$$Ag\text{-Anode} \mid Ag_2S \mid AgJ \mid Pt\text{-Kathode}$$

durchgeführt worden sind[1]), nicht streng erfüllt. Je nach den Versuchsbedingungen beträgt die Gewichtsabnahme der Silberplatte 93, 43, 32, 14, 4% des bei rein elektrolytischer Leitung zu erwartenden Wertes. Wie weiter der Vergleich mit den in den entsprechenden Versuchsanordnungen durchgeführten Reaktionsversuchen zeigt, bleibt

[1]) Vgl. Anm. 1 und 2 auf S. 23.

Tabelle 5. $t = 190°$ C. Versuchsdauer 1 Stunde.

1. Stromstärke: 50 mA		2[1]). Stromstärke: 50 mA		3[1]). Stromstärke: 50 mA	
	Gewichts-änderung		Gewichts-änderung		Gewichts-änderung
Pt-Kathode / AgJ I	+ 0·2325	*Pt*-Kathode / AgJ I	+ 0·1945	*Pt*-Kathode / AgJ I	+ 0·2027
„ II	0·0000	„ II	0·0000	„ II	0·0000
„ III	0·0000	„ III	− 0·0004	„ III	− 0·0002
Ag_2Se I	− 0·0006	Ag_2Te I	− 0·1378	Ag_2Te I	− 0·1545
„ II	− 0·0002	„ II	+ 0·0010	„ II	+ 0·0034
„ III	− 0·0017	„ III	+ 0·0037	„ III	− 0·0038
Ag_2S I	+ 0·0159	Ag_2S I	− 0·0009	Ag_2S I	− 0·0068
„ II	− 0·0004	„ II	− 0·0004	„ II	− 0·0077
„ III	+ 0·0027	„ III	− 0·0002	„ III	− 0·0047
Ag-Anode	+ 0·2177	*Ag*-Anode	− 0·0619	*Ag*-Anode	− 0·0287
Ag im Coulometer	0·2326	*Ag* im Coulometer	0·1945	*Ag* im Coulometer	0·2028

die Gewichtsabnahme der Silberplatte um so mehr hinter dem Stromäquivalent zurück, je geringer die Bildungsgeschwindigkeit der betreffenden Silberverbindungen in den entsprechenden Anordnungen ist. Im einzelnen sind die beim Stromdurchgang auftretenden Gewichtsänderungen des Systems qualitativ so, wie sie bei metallischer Leitung zu erwarten sind; und bei geeigneten Versuchsbedingungen stimmen sie, wie der Vergleich der beiden in Tabelle 4 aufgeführten Versuche zeigt, auch quantitativ nahezu vollkommen mit denen überein, die auch ohne Stromdurchgang bei der Reaktion zwischen Silber und z. B. Tellur gefunden werden, wenn die beiden Elemente durch die drei Verbindungen voneinander getrennt sind. Es ist damit erwiesen, dass die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes beim Durchgang des Stromes durch die drei Verbindungen, das bei der früheren Versuchsanordnung streng erfüllt schien, durch die dabei auftretenden Sekundärvorgänge nur vorgetäuscht wird und man es in der Hand hat, die scheinbare elektrolytische Leitung je nach der Versuchsanordnung nach Belieben bis zu fast völligem Verschwinden herabzudrücken. Man gewinnt damit nunmehr auch die Berechtigung, den wirklich elektrolytisch geleiteten Stromanteil unter Zugrundelegung der Einsteinschen Beziehung aus der Diffusionskonstante und der Gesamtleitfähigkeit der Verbindungen genauer zu berechnen[2]); er beträgt weniger als 1 % des Gesamtleitvermögens. Wenn danach auch

[1]) Vgl. Tabelle 2. [2]) C. Tubandt und H. Reinhold, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 874. 1931. Z. Elektrochem. **37**, 589. 1931.

die Ionenleitung weit hinter der sehr hohen Elektronenleitung der Verbindungen von fast 1000 $Ohm^{-1} cm^{-1}$ zurückbleibt, so bleiben die drei Verbindungen mit einem Ionenleitvermögen von etwa 1 $Ohm^{-1} cm^{-1}$ immer noch mit dem α-AgJ in der Reihe der bestleitenden festen Elektrolyte. Sie stellen damit typische Übergangsglieder zwischen Ionen- und Elektronenleitern dar.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob auch die Untersuchung der Leitungsart der Tieftemperatur-Modifikationen der drei Verbindungen durch ähnliche Sekundärreaktionen beeinträchtigt werden kann. Für β-Ag_2Se und β-Ag_2Te ist dies ohne weiteres zu verneinen, da beide eindeutig als metallische Leiter identifiziert werden konnten [1]). Auch für das β-Ag_2S, das nach unseren früheren Untersuchungen [2]) je nach der Temperatur zu 80% (179° C) bis 100% (0° C) elektrolytische Leitung zeigt, war eine Täuschung durch Sekundäreffekte sehr unwahrscheinlich, da eine solche Möglichkeit ein schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr beträchtliches Reaktionsvermögen zwischen Silber und Schwefel voraussetzen würde. Um hierüber näheren Aufschluss zu gewinnen, haben wir einen an dicken Nickelelektroden befestigten Silberdraht von 0·2 mm Durchmesser bei 150° C in Schwefel getaucht und den Fortschritt der Schwefelsilberbildung durch Widerstandsmessungen verfolgt. Dabei zeigte sich, dass die Sulfurierung des dünnen Drahtes erst nach 9·6 Stunden beendet war, während oberhalb 179° C, dem Umwandlungspunkt des Schwefelsilbers, hierzu eine Einwirkungszeit von nur etwa 1 Minute ausreichte. Die beim Eintauchen des Silbers in Schwefel sehr rasch sich bildende dünne Schicht von β-Ag_2S bewirkt also eine starke Verlangsamung der Reaktion zwischen Silber und Schwefel. Damit übereinstimmend haben wir auch bei in der früher benutzten Versuchsanordnung durchgeführten Versuchen, bei denen Silber und Schwefel durch eine etwa 1 cm dicke Schicht von β-Ag_2S getrennt waren, bei mehrstündiger Versuchsdauer eine nur sehr geringe Gewichtsabnahme der Silberplatte ($<$ 0·0004 g/Stunde gegenüber etwa 0·5 g/Stunde beim α-Ag_2S) feststellen können. Es ist dadurch bewiesen, dass bei den Überführungsmessungen mit β-Ag_2S eine Störung durch Sekundärreaktionen, wie sie bei der Untersuchung der α-Modifikationen der drei Verbindungen auftreten, ausgeschlossen ist.

[1]) C. Tubandt, H. Reinhold und A. Neumann, loc. cit. [2]) Vgl. Anm. 1, S. 23.

Zusammenfassung.

1. Die Bildung der Silberverbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur aus den Elementen wird in einer Anordnung untersucht, in der das Silber und das negative Element durch Schichten von zwei bzw. drei dieser Verbindungen voneinander getrennt sind.

2. Unter Berücksichtigung der dabei festzustellenden Verschiedenheiten der Bildungsgeschwindigkeit der Verbindungen wird in Berichtigung der aus früher mitgeteilten Untersuchungen gezogenen Schlüsse durch Überführungsmessungen in neuer Versuchsanordnung der experimentelle Nachweis geführt, dass α-Ag_2S, α-Ag_2Se und α-Ag_2Te gemischte Leiter mit weit überwiegender Elektronenleitung sind. Ihr elektrolytisches Leitvermögen — obwohl absolut genommen von der Grössenordnung der Leitfähigkeit der bestleitenden festen Elektrolyte — beträgt weniger als 1% der Gesamtleitfähigkeit der Verbindungen.

Bei der Durchführung der Untersuchungen standen uns Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung.

Halle, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Die elektrostatische Theorie der Ionengleichgewichte.

Mitteilung 1. Das chemische Gleichgewicht in wässeriger Lösung als elektrostatisches Problem.

Von

Ju. W. Chodakow.

(Institut für angewandte Mineralogie, Thermisches Laboratorium.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 33.)

Es werden die physikalischen Grundlagen der vom Verfasser entwickelten Theorie der Ionengleichgewichte in wässerigen Lösungen diskutiert und ihr mathematischer Apparat an einer Anzahl der sich auf die üblichsten Säuren und komplexen Alkalien beziehenden Beispiele demonstriert. Die Theorie, vom Verfasser „Theorie der dominierenden Molekülarten" genannt, ist mathematisch der KOSSELschen Theorie von Komplexverbindungen verwandt, unterscheidet sich aber von derselben grundsätzlich in ihren Ausgangspostulaten, unter denen das Monolithpostulat (S. 37) die wichtigste Rolle spielt. Die theoretische Analyse der Gleichgewichte erfolgt mittels Einführung einer neuen energetischen Charakteristik des Zustandes von chemischen Systemen. Diese Charakteristik ist elektrostatischen Ursprunges und hat den Vorzug (gegenüber thermodynamischen Charakteristiken) mit der Konstitution von am Gleichgewichte teilnehmenden Molekülarten verknüpft zu sein. Die Theorie gestattet darum, allein mit den kristallchemischen Ionenradien operierend, die selbstständige qualitative theoretische Analyse der Ionengleichgewichte zu verfolgen und umgekehrt, aus rein chemischen Tatsachen (Salzbildung, Dissoziationskonstanten von Säuren usw.) die „chemischen" Ionenradien zu berechnen, welch letztere mit Genauigkeit von 3 bis 4% mit den kristallchemischen Angaben übereinstimmen. Auch die chemisch qualitativen Aussagen der Theorie befinden sich im besten Einklang mit der Erfahrung.

§ 1. Allgemeines.

Den Weg zur elektrostatischen Deutung der chemischen Gebilde zeigte zuerst KOSSEL (1916)[1]). Trotz des sehr grossen Wertes der Grundidee, waren die Schlussfolgerungen der KOSSELschen Theorie nicht sehr zahlreich und stimmten mit der Erfahrung in vielen Fällen nicht überein. Später konnte MAGNUS[2]), ohne die Mängel der Theorie (siehe unten) überwunden zu haben, dennoch sich der chemischen Erfahrung nähern, indem er in die Rechnungen die individuelle quantitative Charakteristik der elementaren Teilchen — deren Radien

[1]) KOSSEL, Ann. Physik **49**, 229. 1916. [2]) MAGNUS, Z. anorg. Ch. **124**, 288. 1922.

— eingeführt hat. Die vorliegende Theorie verfolgt prinzipiell dasselbe Ziel und braucht fast dieselben Mittel, unterscheidet sich aber von der KOSSELschen Theorie in folgenden Punkten:

1. Das Problem des chemischen Gebildes wird einem allgemeineren Problem des chemischen Gleichgewichtes untergeordnet.

2. Das Operieren mit den „idealisierten" heteropolaren Modellen der Moleküle und Komplexionen hat hier lediglich die Bedeutung eines mathematischen Kunstgriffes, der aber prinzipiell nicht mit der Postulierung der heteropolaren Natur der intramolekularen Kräfte verknüpft ist (vgl. § 7).

Ihrer Natur nach stellt die Theorie der dominierenden Formen keine Präzisionstheorie dar, sondern eine Theorie „der ersten Annäherung", die aber voll ausreicht, um die verschiedenen qualitativen, an die chemischen Gleichgewichte bestimmter Art geknüpften Probleme zu lösen.

§ 2. Einführung der „Ersatzkugel" für komplexe Ionen.

Die potentielle Energie irgendeines Systems von Ionen (von komplexen Ionen oder Molekülen), die in einer gegebenen Art räumlich verteilt sind, ist nach KOSSEL der Summe der potentiellen Energien sämtlicher möglichen Kombinationen von je zwei Ionen gleich. Für den homogenen Komplex XY_n nimmt der entsprechende Ausdruck die folgende Gestalt

$$E = \frac{e^2}{\varepsilon\,\varrho_0}[-KNn + a_k n^2]$$

an, worin Nn die Valenz des zentralen bzw. des Koordinationsions, K die Koordinationszahl, a_k einen von der Koordinationszahl abhängigen Koeffizienten, e die Elektronenladung, ϱ_0 die Entfernung zwischen den Mittelpunkten des zentralen und des Ions der Koordinationssphäre ($R_X + R_Y$), und ε einen das Abschirmungsvermögen des Mediums charakterisierenden Koeffizienten bedeuten. Er wird in den numerischen Rechnungen im allgemeinen gleich 1 gesetzt (siehe jedoch § 6).

Der in Klammern gesetzte Ausdruck ist von KOSSEL für verschiedene Werte von k, N und n berechnet worden. Die erhaltenen Zahlenergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

Den Ausdruck: $-\frac{e^2}{\varepsilon\,\varrho_0}[-KNn + a_k n^2]$ nennen wir im folgenden energetische Charakteristik (P) des in Frage kommenden Gebildes. Wegen Änderung des Vorzeichens entsprechen den grösseren Werten von P die kleineren Werte von E und umgekehrt.

Tabelle 1. **Kossel**sche Koeffizienten für $n=1$.

Konfiguration	Koordinationszahl	Valenz des zentralen Ions:						
		$N=1$	2	3	4	5	6	7
Dipol	1	−1	−2	−3	−4	−5	−6	−7
Quadrupol . .	2	−*1·5*	−3·5	−5·5	−7·5	−9·5	−11·5	−13·5
gleichseitiges Dreieck . .	3	−1·268	−4·268	−7·268	−10·268	−13·268	−16·268	−19·268
Tetraeder . .	4	−0·326	−*4·326*	−8·326	−12·326	−16·326	−20·326	−24·326
trigonale Bipyramide	5		−3·525	−*8·525*	−13·525	−18·525	−23·525	−28·525
Oktaeder . . .	6		−2·015	−8·015	−*14·015*	−20·015	−26·015	−32·015

Tabelle 2. **Kossel**sche Koeffizienten für $n=2$.

Konfiguration	Koordinationszahl	Valenz des zentralen Ions:						
		$N=1$	2	3	4	5	6	7
Dipol	1	−2	−4	−6	−8	−10	−12	−14
Quadrupol . .	2	−2	−*6*	−10	−14	−18	−22	−26
gleichseitiges Dreieck . .	3		−5·072	−*11·072*	−17·072	−23·072	−29·072	−35·072
Tetraeder . .	4		−1·303	−9·303	−*17·303*	−*25·303*	−33·303	−41·303
trigonale Bipyramide	5			−4·102	−14·102	−24·102	−*34·102*	−*44·102*
Oktaeder . . .	6				−8·059	−20·059	−32·059	−44·059

Zur Berechnung der energetischen Charakteristik eines komplizierten (polysphärigen) chemischen Gebildes führen wir folgenden Satz ein, den wir als „Monolithpostulat" bezeichnen:

Das komplizierte (komplexe) Ion ist elektrostatisch dem einfachen (elementaren) Ion von demselben Radius und von derselben Ladung gleichgesetzt.

Die Valenz N und der Radius R eines komplexen Ions muss man hierbei nach den Additivitätsgesetzen finden, z. B. für den Komplex $X^{+n}Y_k^{-m}$:

$N=n-km$; $R=R_X+2\,R_Y$ (siehe Fig. 1).

Fig. 1.

Die individuelle Charakteristik eines komplexen Gebildes, z. B. eines Moleküls oder eines sauren Ions irgendeiner Sauerstoffsäure,

wird auf Grund des Monolithpostulates durch Summierung zweier Summanden gefunden:

$$P_{[XY_k]H_e} = P_{XY_k} + P_{ZH_e},$$

wo Z den Monolithen $[XY_k]$ bezeichnet. Z. B. ist die Charakteristik des Ions $H_4JO_6^-$:

$$P = \frac{44\cdot059}{R_{J+\text{VII}} + R_{O^{2-}}} = \frac{16\cdot326}{R_{J+\text{VII}} + 2\,R_{O^{2-}} + R_{H+}},$$

worin 44·059 und 16·326 die aus den Tabellen 1 und 2 entnommenen KOSSELschen Koeffizienten für die tetraedrische und oktaedrische Konfiguration bezeichnen. Dem Monolithpostulat folgend, lokalisieren wir hier nicht die Protonen bei den Sauerstoffatomen, sondern suchen für sie eine entsprechende symmetrische (in gegebenem Falle tetraedrische) Konfiguration.

Das Monolithpostulat gilt nur für komplexe Ionen, die annähernd der Kugelsymmetrie entsprechen, d. h. vor allen Dingen für homogene Komplexe mit einer Koordinationszahl > 3.

§ 3. Die Ionenradien.

Die Ionenradien werden im folgenden den kristallchemischen Tabellen von GOLDSCHMIDT[1]) entnommen. Der Radius des Protons, als eines elektronenlosen Bausteins, wird gleich Null angenommen.

Die von uns angewandten Ionenradien sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Grösse η, die wir weiterhin oft gebrauchen werden, stellt das Verhältnis des Ionenradius von O^{2-} zum Radius des gegebenen Ions dar $\left(\eta = \frac{R_{O^{2-}}}{R_X}\right)$.

Tabelle 3. Die Ionenradien.

$O^{2-} = 1\cdot32$ Å ($\eta = 1\cdot00$)	$F^- = 1\cdot33$ Å ($\eta = 0\cdot99$)	$N^{3-} = 1\cdot30$ Å ($\eta = 1\cdot02$)	$Al^{3+} = 0\cdot57$ Å
$S^{2-} = 1\cdot74$ Å ($\eta = 0\cdot76$)	$Cl^- = 1\cdot81$ Å ($\eta = 0\cdot73$)	$C^{4+} = $ max. 0·2 Å	$Si^{4+} = 0\cdot39$ Å
$Se^{2-} = 1\cdot91$ Å ($\eta = 0\cdot69$)	$Br^- = 1\cdot96$ Å ($\eta = 0\cdot67$)	$N^{5+} = $ max. 0·1—0·2 Å	$P^{5+} = 0\cdot3$—$0\cdot4$ Å
$Te^{2-} = 2\cdot11$ Å ($\eta = 0\cdot63$)	$J^- = 2\cdot20$ Å ($\eta = 0\cdot60$)	$Se^{6+} = 0\cdot3$—$0\cdot4$ Å	$S^{6+} = 0\cdot34$ Å

§ 4. Die Gleichgewichtsvarianten.

Auf Grund des allgemeinen Satzes der Energetik, wird am stabilsten und demnach am wahrscheinlichsten von allen möglichen Zu-

1) GOLDSCHMIDT, siehe z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 126. 1926.

ständen irgendeines Systems derjenige sein, dem die kleinste potentielle Energie entspricht.

Wenn wir die Frage untersuchen, welcher von den möglichen Zuständen des Ions A: $X, Y, Z \ldots$ unter einigen ganz bestimmten Bedingungen am stabilsten sein wird, müssen wir vor allem auf gewöhnlichem stöchiometrischem Wege ein Schema aufstellen, in dem sämtliche uns interessierende Verbindungsformen des Ions vorkommen müssen (z. B. für N^{3-}: freier Ion, NH^{2-}, NH_2^-, Molekül NH_3, Komplex NH_4^+ usw.) und in dem das Medium berücksichtigt ist.

$$\underset{\text{I}}{kX + mK + nL \ldots} \leftrightarrows \underset{\text{II}}{iY + aM + bN \ldots} \leftrightarrows \underset{\text{III}}{pZ + qP \ldots}$$

Wir nennen jede der Gesamtheiten I, II, III usw. Gleichgewichtsvarianten. Die energetische Charakteristik (P) jeder Varianten kann leicht durch Summierung berechnet werden, nachdem die Charakteristiken der individuellen Summanden gefunden worden sind:

$$P_{\text{I}} = kP_X + mP_K + nP_L \ldots; \quad P_{\text{II}} = iP_Y + aP_M + bP_N \ldots$$

Durch Vergleich P_{I}, P_{II}, P_{III} usw. schliessen wir, welcher Zustand des Systems den kleinsten Wert der potentiellen Energie aufweist (den grössten Wert der Charakteristik) und deshalb am stabilsten sein muss. Damit wird gleichzeitig die Frage gelöst, welcher Zustand oder welche Form des uns interessierenden Ions unter den gegebenen Bedingungen entsteht.

Diejenige Variante I, der der grösste Wert der Charakteristik entspricht, nennen wir die dominierende Variante und die in demselben vorkommenden Molekülarten — Molekül im Sinne von neutralen und geladenen, zusammengesetzten und einatomigen Gebilden — „dominierende" Molekülarten.

Die Variante II, die den nächst kleineren Wert der Charakteristik aufweist, nennen wir untergeordnete Varianten (untergeordnete Molekülarten) und nehmen die teilweise Dissoziation in der Richtung I → II an, die desto grösser ist, je näher P_{II} zu P_{I} liegt. Das ist in den hier betrachteten Fällen als Näherung erlaubt, da sich bei diesen die Gesamtzahl der an der Reaktion beteiligten Moleküle nicht ändert.

Die weiter unten angeführten, auf die üblichsten Säuren und komplexen Alkalien sich beziehenden Beispiele sind bestimmt, die Rechnungsmethode zu illustrieren.

§ 5. Die Beispiele.

1. Starke und schwache Säuren.

Für eine einbasische Säure haben wir das Gleichgewichtsschema:

$$\underset{\mathrm{I}}{HX + H_2O} \leftrightarrows \underset{\mathrm{II}}{H_3O^+ + X^-}.$$

Die Säure HX ist stark, wenn $P_\mathrm{I} < P_\mathrm{II}$ und schwach, wenn $P_\mathrm{I} > P_\mathrm{II}$ ist. Nun finden wir nach Tabelle 1 die energetischen Charakteristiken aller am Gleichgewichte beteiligten Formen:

$$HX + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + X^-$$

$$\frac{1}{R_{X^-} + R_{H^+}} + \frac{3{\cdot}5}{R_{O^{2-}} + R_{H^+}};\ \frac{4{\cdot}268}{R_{O^{2-}} + R_{H^+}}.$$

Wir berücksichtigen, dass R_{H^+} gleich Null ist, und multiplizieren sämtliche Charakteristiken mit $R_{O^{2-}}$, welche Operation der Annahme $R_{O^{2-}} = 1$ gleichbedeutend ist.

$$HX + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + X^-$$

$$\frac{R_{O^{2-}}}{R_{X^-}} + 3{\cdot}5;\ 4{\cdot}268.$$

Dabei erscheint eine Grösse $\frac{R_{O^{2-}}}{R_{X^-}}$, welche oben durch das Symbol η_{X^-} bezeichnet wurde. Hieraus finden wir, indem wir die Gleichung $P_\mathrm{I} = P_\mathrm{II}$ lösen, den kritischen Wert $\eta = 0{\cdot}768$, welchem der Wert $R_X = \frac{1{\cdot}32}{0{\cdot}768} = 1{\cdot}72$ Å entspricht. Die einbasischen Säuren müssen also schwach sein, falls $R_X < 1{\cdot}72$ und stark, falls $R_T > 1{\cdot}72$ ist.

Ganz ähnlich können wir die kritischen Werte der Anionenradien auch für mehrbasische Säuren finden. Sie sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4.

	Kritischer Wert von R_X	Die der Bedingung $R_X > R_{\mathrm{krit}}$ entsprechenden Säuren
A. Einbasische Säuren . . .	1·72 Å	Alle „symmetrischen" komplexen, sowie einfachen Säuren, mit Ausnahme der Flussäure.
B. Zweibasische Säuren . .	2·58 „	Alle „symmetrischen" komplexen, aber nicht einfachen Säuren.
C. Dreibasische Säuren . .	3·04 „	Dieser R_X-Wert ist bei H_3PO_4 und H_3AsO_4 fast erreicht, bei H_3AlF_6 übertroffen.
D. Vierbasische Säuren . .	3·54 „	$H_4Fe(CN)_6$?

Diese Tabelle erklärt uns vor allem die bekannte Tatsache, dass die Stärke der Säuren mit der zunehmenden Wertigkeit stark abnimmt.

Aus der Tabelle der Radien (S. 38) ersehen wir, dass alle einbasischen, nicht nur die komplexen, sondern auch die einfachen Säuren, mit Ausnahme der Flussäure, die Bedingung $R_X > 1{\cdot}72$ Å erfüllen und im Einklang damit in der Tat — mit angezeigter Ausnahme von HF — die stärksten Säuren vorstellen. Im einzelnen finden wir unter den einbasischen Säuren mit besonders voluminösem Anion ($HClO_4$, $HMnO_4$) die Säuren von maximaler Stärke.

Unsere Auffassung ist nicht anwendbar auf die asymmetrischen einbasischen Säuren, wie Blausäure und organische Säuren. Wir wollen hier aus der Betrachtung auch die pseudo-einbasischen Säuren, wie $HSbO_3$ und Metaphosphorsäure ausschliessen. Eine einfache Säure HPO_3 ist ja überhaupt nicht bekannt, sondern nur eine ausgedehnte Reihe von Polysäuren $[HPO_3]_n$[1]).

Die für die starken zweibasischen Säuren gefundene Bedingung $R_X > 2{\cdot}58$ Å, ist allein bei den komplexen Säuren, deren Anionenradien den O^{2-}-Radius 1·32 Å oder F^--Radius 1·33 Å, mehr als zweimal übertreffen, erfüllt. Diese Säuren (H_2SO_4, H_2SeO_4, H_2SiF_6 usw.) sind in der Tat die starken Säuren, während alle nichtkomplexen zweibasischen Säuren, wie SH_2, SeH_2, TeH_2 mit $R_X < 2{\cdot}58$, die schwachen Säuren vorstellen.

Wäre das Monolithprinzip auf die Säuren mit der Koordinationszahl < 4 anwendbar, so müssten solche zweibasischen Säuren wie H_2CO_3, H_2SO_3, auch starke Säuren vorstellen. Das ist aber nicht der Fall, da der Begriff der „Ersatzkugel“ auf die asphärischen Komplexe, sowie auf die asymmetrischen Ionen nicht anwendbar ist.

Der kritische Wert $R_X = 3{\cdot}04$ Å für die dreibasischen Säuren ist bei den beiden bekannten Sauerstoffsäuren H_3PO_4 und H_3AsO_4 (mit R_X von 2·94 bis 3·04 Å) fast erreicht. Im Einklang damit stellen die beiden Säuren einen Grenzfall zwischen den schwachen und starken Säuren dar. Im Falle der bekannten fluorkomplexen Säure H_3AlF_6 ($R = 3{\cdot}18$ Å) ist der kritische Wert von R für die dreibasischen Säuren schon übertroffen. Diese Säure ist in wässeriger Lösung nicht existenzfähig. Man kann jedoch die Säurebeständigkeit ihrer Salze (Kryolith), als ein indirektes Zeugnis für die beträchtliche Stärke von H_3AlF_6 betrachten. Noch grösser muss der Wert von R im Falle der starken Säure $H_3Fe(CN)_6$ sein.

[1]) Abeggs Handb. d. anorg. Ch. III, 3, S. 447. 1907.

Wir finden ein Beispiel einer starken Säure auch unter den vierbasischen Säuren — die komplexe Säure $H_4Fe(CN)_6$. Die nötigen kristallchemischen Angaben liegen hier nicht vor. Es ist jedoch zu erwarten, dass der Radius des Anions $Fe(CN)_6^{4-}$ $(R_{Fe}+2R_C+2R_N)$ den kritischen Wert für die vierbasischen Säuren $R=3'54$ Å, überschreitet.

2. Die chemische Charakteristik von Schwefelwasserstoff bei gegebenem $\eta_{S^{2-}}=0'76$.

Betrachten wir als den für den Zustand des Systems $[H_2O-H_nX]$ bestimmenden Faktor die Konkurrenz zwischen O^{2-}- und X-Ionen um die maximale Sättigung ihrer Kraftfelder durch Protonen, so erhalten wir für die wässerige Lösung von H_2S folgendes Gleichgewichtsschema:

$$H_2O+H_3S^++OH^- \rightleftarrows H_2S+2H_2O \rightleftarrows HS^-+H_3O^++H_2O \rightleftarrows S^{2-}+2H_3O^+$$

$$\underbrace{3'5+\underbrace{4'268\cdot0'76}_{3'244}+2}_{\substack{8'744\\P_{\text{I}}}} \qquad \underbrace{\underbrace{3'5\cdot0'76}_{2'660}+7}_{\substack{9'660\\P_{\text{II}}}} \qquad \underbrace{\underbrace{2\cdot0'76}_{1'520}+4'268+3'5}_{\substack{9'288\\P_{\text{III}}}} \qquad \underbrace{2\cdot4'268}_{\substack{8'536\\P_{\text{IV}}}}$$

Links von der Variante (II) haben wir die Komplexbildung, die von der Bildung einer äquivalenten Menge von OH^--Ionen begleitet ist, rechts die Säuredissoziation von H_2S in zwei aufeinanderfolgenden Stufen.

Als dominierend muss hier die Variante II der rein physikalischen Auflösung betrachtet werden ($P_{\text{I}}<P_{\text{II}}>P_{\text{III}}$), als untergeordnet die Variante III der Säuredissoziation ($P_{\text{III}}>P_{\text{I}}$). Wir schliessen daraus, dass der Schwefelwasserstoff in Wasser molekular löslich sein muss, mit einer nur teilweisen Dissoziation nach dem Typus einer einbasischen Säure.

Wir wollen jetzt untersuchen, welche Änderung bei Hinzufügen von 1 Äquivalent irgendeines starken Alkalis eintreten muss.

$$M^++H_2S+OH^- \rightleftarrows M^++SH^-+H_2O \rightleftarrows M^++H_3O^++S^{2-}$$

$$\underbrace{2'660+2}_{\substack{4'660\\P_{\text{V}}}} \qquad \underbrace{1'520+3'5}_{\substack{5'020\\P_{\text{VI}}}} \qquad \substack{4'268\\ \\P_{\text{VII}}}$$

Gleichzeitig mit der normalen Dissoziation des sauren Salzes (Variante VI), nehmen wir einerseits eine Möglichkeit seiner Hydrolyse bei Erscheinen der alkalischen Reaktion (V) an, andererseits eine

Abspaltung des zweiten Proton vom HS^--Ion, die vom Auftreten einer sauren Reaktion begleitet sein muss (VII).

Durch Vergleich der Charakteristiken stellen wir fest, dass wir jetzt als dominierende die Variante II haben, als untergeordnete — die Variante I. — Obgleich H_2S eine schwache Säure ist, muss also sein saures Salz in wässeriger Lösung stabil sein ($P_V < P_{VI} > P_{VII}$) und nur eine schwache Hydrolyse (alkalische Reaktion) erleiden ($P_V > P_{VII}$).

Sei jetzt H_2S durch 2 Äquivalente einer starken Lauge neutralisiert:

$$2M^+ + SH_2 + 2OH^- \leftrightarrows 2M^+ + SH^- + OH^- + H_2O \leftrightarrows 2M^+ + S^{2-} + 2H_2O$$

$$\underbrace{2{\cdot}660 + 4}_{\substack{6{\cdot}660 \\ P_{VIII}}} \qquad \underbrace{1{\cdot}520 + 2 + 3{\cdot}5}_{\substack{7{\cdot}020 \\ P_{IX}}} \qquad \substack{7{\cdot}000 \\ \\ P_X}$$

Auch unter diesen Bedingungen bleibt als dominierend die ein saures Ion HS^- enthaltende Variante ($P_{IX} > P_X$). — Das zweite Äquivalent der Lauge wird also nicht den Schwefelwasserstoff sättigen, da dessen neutrales Salz nicht stabil ist und sich in wässeriger Lösung in MOH und MSH spalten muss. Wegen des sehr kleinen Unterschiedes zwischen den Zahlenwerten P_{IX} und P_X müssen wir dabei erwarten, dass das Gleichgewicht $M_2S + H_2O \leftrightarrows MSH + MOH$ sehr empfindlich gegen eine Änderung der Konzentrationsbedingungen sein wird.

3. Die chemische Charakteristik von Schwefelsäure, wenn R_{S+VI} gleich 0·34 Å gegeben ist.

Auf Grund des Monolithpostulats existiert kein rechnerischer Unterschied zwischen dem elementaren Ion S^{2-} und dem bivalenten Ion SO_4^{2-}. Infolgedessen ist das Ausgangsschema für H_2SO_4 dasselbe wie für SH_2; nur ist der Zahlenwert von η hier natürlich ein anderer.

Den Komplex SO_4^{2-} als Monolith betrachtend, finden wir für ihn

$$R = 2 \cdot 1{\cdot}32 + 0{\cdot}34 = 2{\cdot}98 \text{ Å} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{1{\cdot}32}{2{\cdot}98} = 0{\cdot}44.$$

Benutzen wir jetzt dasselbe Gleichgewichtsschema wie für die wässerige Lösung von H_2S, so erhalten wir:

$$H_3SO_4 + H_2O + OH^- \leftrightarrows H_2SO_4 + 2H_2O \leftrightarrows HSO_4^- + H_3O^+ + H_2O \leftrightarrows SO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

$$\underbrace{\underbrace{4{\cdot}268\eta}_{1{\cdot}891} + 3{\cdot}5 + 2}_{\substack{7{\cdot}391 \\ P_I}}; \qquad \underbrace{\underbrace{3{\cdot}5\eta}_{1{\cdot}551} + 7}_{\substack{8{\cdot}531 \\ P_{II}}}; \qquad \underbrace{\underbrace{2\eta}_{0{\cdot}886} + 4{\cdot}268 + 3{\cdot}5}_{\substack{8{\cdot}654 \\ P_{III}}} \qquad \underbrace{2 \cdot 4{\cdot}268}_{\substack{8{\cdot}536 \\ P_{IV}}}$$

Im Gegensatz zu H_2S, haben wir es jetzt mit einer starken Säure zu tun, die aber in wässeriger Lösung nur ein Proton abspaltet ($P_{II} < P_{III} > P_{IV}$). Die dabei erscheinende dominierende Molekülart HSO_4^- besitzt unter den gegebenen Bedingungen die gleiche Neigung, ihr zweites Proton abzuspalten, wie das verlorene Proton zurückzugewinnen ($P_{II} \cong P_{IV}$).

Im Einklang damit braucht man bekanntlich in der Elektrochemie die molare (d. h. 2 norm.) Lösung von Schwefelsäure, als eine normale Lösung von H_3O-Ionen.

Für die mono- und bimetallischen Salze von H_2SO_4 haben wir die folgenden Gleichgewichtsschemas:

1. Wässerige Lösung des einmetallischen Salzes.

$$\underbrace{H_2SO_4 + M^+ + OH^-}_{\substack{\underbrace{1{\cdot}551 + 2}_{3{\cdot}551} \\ P_V}} \rightleftarrows \underbrace{M^+ + HSO_4^- + H_2O}_{\substack{\underbrace{0{\cdot}886 + 3{\cdot}5}_{4{\cdot}386} \\ P_{VI}}} \rightleftarrows \underbrace{M^+ + H_3O^+ + SO_4^{2-}}_{\substack{4{\cdot}268 \\ P_{VII}}}$$

2. Wässerige Lösung des zweimetallischen Salzes.

$$\underbrace{2M^+ + HSO_4^- + OH^-}_{\substack{\underbrace{0{\cdot}886 + 2}_{2{\cdot}886} \\ P'_{VIII}}} \rightleftarrows \underbrace{2M^+ + SO_4^{2-} + H_2O}_{\substack{3{\cdot}5 \\ P_{IX}}}$$

Schon in der Lösung eines sauren Salzes von H_2SO_4 verliert die Form HSO_4^- ihren „amphoteren" Charakter, obgleich sie dominierend bleibt ($P_V < P_{VI} > P_{VII}$); sie hat jetzt eine viel grössere Neigung zur Dissoziation als zur Bildung des Neutralmoleküls ($P_{VII} \gg P_V$), und infolgedessen erhält die Lösung eine ziemlich starke saure Reaktion (P_{VII} ist sehr nahe an P_{VI}). In der Lösung des bimetallischen Salzes muss das Gebilde HSO_4^- vollständig verschwinden, denn P_{IX} übertrifft P_{VIII} bei weitem; die bimetallischen Salze der Schwefelsäure müssen infolgedessen praktisch unhydrolysierbar sein.

4. Die chemische Charakteristik von NH_3 mit $\eta_{N^{3-}} = 1{\cdot}02$.

Wir bauen wie üblich das Gleichgewichtsschema für das System $[H_2O-NH_3]$ und berechnen die Charakteristiken der Varianten:

$$\underbrace{NH_5^{2+} + 2OH^-}_{\substack{\underbrace{\underbrace{8{\cdot}525\,\eta}_{8{\cdot}695} + 4;}_{12{\cdot}695} \\ P_I}} \rightleftarrows \underbrace{NH_4^+ + OH^- + H_2O}_{\substack{\underbrace{\underbrace{8{\cdot}326\,\eta}_{8{\cdot}493} + 2 + 3{\cdot}5;}_{13{\cdot}993} \\ P_{II}}} \rightleftarrows \underbrace{NH_3 + 2H_2O}_{\substack{\underbrace{\underbrace{7{\cdot}268\,\eta}_{7{\cdot}413} + 7;}_{14{\cdot}413} \\ P_{III}}} \rightleftarrows \underbrace{NH_2^- + H_3O^+ + H_2O}_{\substack{\underbrace{\underbrace{5{\cdot}5\,\eta}_{5{\cdot}610} + 4{\cdot}268 + 3{\cdot}5}_{13{\cdot}378} \\ P_{IV}}}$$

Hier ist, auch wie im Falle von H_2S, die Variante der molekularen Auflösung dominierend. Im Gegensatz zum genannten Falle haben wir es jetzt aber mit einer schwachen Lauge zu tun, da $P_{II} > P_{IV}$ ist: In der wässerigen Lösung von Ammoniak existiert als untergeordnete Molekülart der Komplex NH_4^+.

Wir setzen jetzt einer Ammoniaklösung 1 Äquivalent irgendeiner starken Säure zu:

$$\underbrace{NH_5^{2+} + OH^- + R^-}_{\substack{8{,}695 + 2 \\ 10{,}695 \\ P_V}} \rightleftarrows \underbrace{NH_4^+ + R^- + H_2O}_{\substack{8{,}493 + 3{,}5 \\ 11{,}993 \\ P_{VI}}} \rightleftarrows \underbrace{NH_3 + H_3O^+ + R^-}_{\substack{7{,}413 + 4{,}268 \\ 11{,}681 \\ P_{VII}}}$$

Jetzt ist der Komplex NH_4^+ die dominierende Molekülart geworden ($P_V < P_{VI} > P_{VII}$), d. h. es hat sich ein stabiles nur schwach hydrolisierbares Ammoniumsalz gebildet.

Bei Hinzufügen von noch 1 Äquivalent einer starken Säure erhalten wir:

$$\underbrace{NH_5^{2+} + 2R^- + H_2O}_{\substack{8{,}695 + 3{,}5 \\ 12{,}195 \\ P_{VIII}}} \rightleftarrows \underbrace{NH_4^+ + H_3O^+ + 2R^-}_{\substack{8{,}493 + 4{,}268 \\ 12{,}761 \\ P_{IX}}}$$

Der Ammoniumkomplex bleibt auch in saurer Lösung die dominierende Molekülart, dagegen stellt sich der Komplex NH_5^{2+}, der auf Grund der KOSSELschen Theorie entstehen müsste, auch unter diesen günstigsten Bedingungen als nicht lebensfähig heraus ($P_{VIII} < P_{IX}$). Die Reihenfolge $P_{IX} > P_{VIII} \ldots$ bleibt auch bei weiterem Hinzufügen von Säure unverändert: der bivalente Komplex NH_5^{2+} ist also in wässeriger Lösung überhaupt nicht existenzfähig.

5. Die chemische Charakteristik von Phosphorsäure, wenn R_{P+VI} im Bereiche 0,3—0,4 Å (Tabelle 3) gegeben ist.

Den Komplex PO_4^{3-} als Monolith betrachtet, finden wir

$$R = 2 \cdot 1{,}32 + 0{,}36^{1)} = 3{,}00\ \text{Å}; \quad \eta = \frac{1{,}32}{3} = 0{,}44.$$

Benutzen wir nochmals das Gleichgewichtsschema für das System $[H_3X + H_2O]$, so erhalten wir:

---

[1]) Wir nehmen für R_{P+V} den mittleren Wert 0,36 Å an. Man kann sich aber durch Rechnung überzeugen, dass die unten gefundene Charakteristik auch mit den beiden Grenzwerten $R_{P+V} = 0{,}3$ und $R_{P+V} = 0{,}4$ Å die gleiche bleibt.

$$H_2O + H_4PO_4^+ + OH^- \rightleftarrows H_3PO_4 + 2H_2O \rightleftarrows H_2PO_4 + H_3O^+ + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

$$\underset{P_{\mathrm{I}}}{\underbrace{3{\cdot}5 + \underbrace{8{\cdot}326\,\eta}_{3{\cdot}663} + 2}_{8{\cdot}914}} \qquad \underset{P_{\mathrm{II}}}{\underbrace{\underbrace{7{\cdot}268\,\eta}_{3{\cdot}198} + 7}_{10{\cdot}198}} \qquad \underset{P_{\mathrm{III}}}{\underbrace{\underbrace{5{\cdot}5\,\eta}_{2{\cdot}420} + 4{\cdot}268 + 3{\cdot}5}_{10{\cdot}188}} \qquad \underset{P_{\mathrm{IV}}}{\underbrace{\underbrace{3\,\eta}_{1{\cdot}320} + 2 \cdot 4{\cdot}268}_{9{\cdot}856}}$$

und für die Salze von H_3PO_4:

1. Die wässerige Lösung des einmetallischen Salzes.

$$H_3PO_4 + H_2O + M^+ + OH^- \rightleftarrows H_2PO_4^- + 2H_2O + M^+ \rightleftarrows HPO_4^- + M^+ + H_3O^+ + H_2O$$

$$\underset{P_{\mathrm{V}}}{\underbrace{3{\cdot}198 + 3{\cdot}5 + 2}_{8{\cdot}698}} \qquad \underset{P_{\mathrm{VI}}}{\underbrace{2{\cdot}420 + 7}_{9{\cdot}420}} \qquad \underset{P_{\mathrm{VII}}}{\underbrace{1{\cdot}320 + 4{\cdot}268 + 3{\cdot}5}_{9{\cdot}088}}$$

2. Die wässerige Lösung des zweimetallischen Salzes.

$$H_2PO_4^- + H_2O + 2M^+ + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + 2H_2O + 2M^+ \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3O^+ + 2M^+ + H_2O$$

$$\underset{P_{\mathrm{VIII}}}{\underbrace{2{\cdot}420 + 3{\cdot}5 + 2}_{7{\cdot}920}} \qquad \underset{P_{\mathrm{IX}}}{\underbrace{1{\cdot}320 + 7}_{8{\cdot}320}} \qquad \underset{P_{\mathrm{IX}}}{\underbrace{4{\cdot}268 + 3{\cdot}5}_{7{\cdot}768}}$$

3. Die wässerige Lösung des dreimetallischen Salzes.

$$HPO_4^{2-} + H_2O + 3M^+ + OH^- \rightleftarrows PO_4^{3-} + 2H_2O + 3M^+$$

$$\underset{P_{\mathrm{XI}}}{\underbrace{1{\cdot}320 + 3{\cdot}5 + 2}_{6{\cdot}820}} \qquad\qquad \underset{P_{\mathrm{XII}}}{7}$$

Wir haben es also mit einer Säure mittlerer Stärke zu tun ($P_{\mathrm{III}} \cong P_{\mathrm{II}}$), die imstande ist, bei Sättigung mit Alkali ein in wässeriger Lösung ziemlich stabiles dreimetallisches Salz zu bilden ($P_{\mathrm{XII}} > P_{\mathrm{XI}}$, vgl. M_2SO_4!). Dennoch besitzt schon das stabilere bimetallische Salz dieser Säure in wässeriger Lösung infolge der Hydrolyse alkalische Reaktion ($P_{\mathrm{VIII}} > P_{\mathrm{X}}$), während die Reaktion des monometallischen Salzes schwachsauer ($P_{\mathrm{VII}} > P_{\mathrm{V}}$) ist.

6. Welche Säure muss sich im System $[X_2O_5 + H_2O]$ bilden, wenn 1. $X = P^{+\mathrm{v}}$; $R_{P^{+\mathrm{v}}} = 0{\cdot}3$–$0{\cdot}4$ Å; 2. $X = N^{+\mathrm{v}}$; $R_{N^{+\mathrm{v}}} < 0{\cdot}2$ Å ist?

Wenn sich eine Orthosäure H_3XO_4 bilden würde, so würde sie auf Grund Tabelle 4 eine Säure mittlerer Stärke sein; wenn aber die Metasäure stabil werden würde, so müsste sie eine starke Säure sein. Folglich müssen vom energetischen Standpunkte folgende zwei Gleichgewichtsvarianten zusammengestellt werden:

$$\underset{P_{\mathrm{I}}}{\underbrace{\frac{25{\cdot}303}{1{\cdot}32+R_X}+\frac{7{\cdot}268}{2{\cdot}64+R_X}}}\quad\overset{H_3XO_4 \quad \rightleftarrows \quad H_3O^+ + XO_3^+}{}\quad\underset{P_{\mathrm{II}}}{\underbrace{\frac{4{\cdot}268}{1{\cdot}32}+\frac{23{\cdot}072}{1{\cdot}32+R_X}}}.$$

Für $X = P^{+\mathrm{V}}$ wird die Frage durch unmittelbares Einsetzen $R_X = 0{\cdot}36$ Å[1]) zugunsten der Orthosäure entschieden (man erhält dabei $P_{\mathrm{I}} = 17{\cdot}484$, $P_{\mathrm{II}} = 16{\cdot}965$), während für den Fall $X = N^{+\mathrm{V}}$ die Berechnung anders geführt werden muss, und zwar unter Berücksichtigung des von MAGNUS entdeckten Effektes der „energetischen Hinderung“.

Wenn wir einen tetraedrischen Komplex XY_4 haben, in dem $R_X : R_Y = 0{\cdot}225$ ist, so berühren sich die Y-Atome, wie durch geometrische Berechnung leicht festzustellen ist, nicht nur mit dem zentralen Ion, sondern auch gegenseitig. Solch eine Struktur können wir kompakte Struktur nennen. Eine weitere Verminderung von X könnte nun augenscheinlich nicht mehr eine Verkleinerung der Dimensionen des Komplexes XY_4 hervorrufen, und die Entfernung $X - Y$ würde gleich $(1 + 0{\cdot}225)\ R_Y$ bleiben. Für den Komplex XY_3 verwirklicht sich die kompakte Struktur bei $R_X : R_Y = 0{\cdot}155$. Da die obere Grenze des Radius $N^{+\mathrm{V}}$ $0{\cdot}2$ Å ist, d. h. $R_{N^{+\mathrm{V}}} : R_{O^{2-}} \leqq 0{\cdot}15$, so besitzen das Ion NO_3^- sowie NO_4^{3-} ohne Zweifel eine kompakte Struktur. Hieraus berechnen wir die Variantencharakteristiken:

$$H_3NO_4 \quad \rightleftarrows \quad H^3O^+ + NO_3^+$$

$$\underset{18{\cdot}122}{\underbrace{\frac{25{\cdot}303}{1{\cdot}32(1+0{\cdot}225)}+\frac{7{\cdot}268}{1{\cdot}32(2+0{\cdot}225)}}};\quad \underset{18{\cdot}366}{\underbrace{\frac{4{\cdot}268}{1{\cdot}32}+\frac{23{\cdot}072}{1{\cdot}32(1+0{\cdot}155)}}}$$

und stellen fest, dass für Salpetersäure im Gegensatz zu Phosphorsäure die Metasäureform ($P_{\mathrm{I}} < P_{\mathrm{II}}$) stabil sein muss.

Sämtliche erhaltene Schlussfolgerungen beziehen sich auf Lösungen mittlerer Konzentrationen.

§ 6. Die Ionenradien und die freie Energie.

Es ist von uns eine neue energetische Charakteristik des Zustandes chemischer Systeme eingeführt worden, die aus der Elektrostatik entlehnt wurde. Sie hat den Vorzug, unmittelbar mit der Struktur der chemischen Gebilde verknüpft zu sein und die qualitative „strukturelle“ Analyse der chemischen Gleichgewichte zu gestatten. Wir wollen jetzt diese Charakteristik zu der exakteren, aber unanschau-

---

[1]) Darauf bezieht sich auch die Fussnote auf S. 45.

lichen Grösse — der freien Energie — in Beziehung bringen, die nach der Thermodynamik für das Gleichgewicht bestimmend ist.

Geht irgendein chemisches System aus dem Zustand I in den Zustand II über, so verringert sich die potentielle Energie des Systems um eine Grösse

$$A = \frac{Ne^2}{\varepsilon \varrho}(P_2 - P_1) \text{ Erg.} \tag{1}$$

(Die Bezeichnungen sind hier diejenigen, wie auf S. 36; N ist die Avogadrosche Zahl).

Wir wollen diese beim Übergang I → II freiwerdende Energie, die ein elektrostatisches Mass der chemischen Verwandtschaft darstellt, dem bekannten thermodynamischen Ausdruck $RT \ln k$ für die freie Energie einfach gleichsetzen. Das ist als Näherung erlaubt, solange sich nicht die Molekülzahl ändert:

$$\frac{Ne^2}{\varepsilon \varrho}(P_2 - P_1) \simeq RT \ln k. \tag{2}$$

Die Berechnung der Konstanten des Ausdruckes 1 in absoluten Einheiten ist leider unmöglich, da die Grösse ε keinen makroskopischen Wert der DK vorstellt, sondern eine der unmittelbaren Ermittelung nicht zugängliche effektive Grösse, die das Abschirmungsvermögen des Lösungsmittels gegen die bei den molekularen Abständen wirkenden elektrostatischen Kräfte charakterisiert.

Es ist deshalb zweckmässig, den Ausdruck 2 auf folgende Weise umzugestalten:

$$P_2 - P_1 \simeq A \log k. \tag{3}$$

Hier wird statt aller im Ausdruck 2 figurierenden Konstanten eine einzige von der Temperatur abhängige Konstante A eingeführt. Entsprechend dem sonstigen Näherungscharakter unserer Methode nehmen wir dabei an, dass der Abschirmungswert ε für verschiedene Reaktionen in demselben Medium gleich sei.

Wir wollen dabei nur genügend verdünnte Lösungen betrachten.

Um den Ausdruck 3 zu prüfen, wollen wir mit seiner Hilfe die Dissoziation der schwachen Säuren studieren. Wir haben folgendes Gleichgewichtsschema:

$$XH_n + H_2O \rightleftarrows XH_{n-1} + H_3O^+$$

$$P_{II} - P_I = -\pi_1 \eta - 3{\cdot}5 + \pi_2 \eta + 4{\cdot}268 = \eta(\pi_2 - \pi_1) + 0{\cdot}768.$$

Hier kann die Ausgangsverbindung XH_n nicht nur ein Molekül irgendeiner einfachen oder komplexen Säure, sondern auch z. B. ein

saures Ion oder sogar ein hydrolysierbarer positiver Komplex, wie NH_4^+ sein. Für den in Betracht kommenden Fall erhalten wir also mittels Ausdruck (3):

$$\eta(\pi_2 - \pi_1) \cong 0{\cdot}768 + A \log k. \tag{4}$$

Ausdruck (4) verlangt nun, dass die Tendenz eines linearen Zusammenhanges zwischen η und $\log k$ für Säuren von gleicher Basizität zu beobachten ist.

Im Ausdruck 4 bedeutet k eine „wahre" Dissoziationskonstante $\frac{[XH_{n-1}][H_3O^+]}{[XH_n][H_2O]}$. Die molare Konzentration von Wasser in wässerigen Lösungen ist aber zu gross und kann nicht als ein wahres Mass seiner Wirkungsmasse im Sinne des Massenwirkungsgesetzes betrachtet werden. Man kann aber die Wirkungsmasse von Wasser in verdünnten Lösungen als eine Konstante W betrachten und die „wahre" Konstante k mit der „tabellarischen" Dissoziationskonstante

$$\mathfrak{K} = \frac{[XH_{n-1}][H_3O^+]}{[XH_n]}$$

mittels Ausdruck:

$$\log k = \log \mathfrak{K} - \log W$$

verbinden. Daraus haben wir:

$$\left.\begin{aligned} \eta(\pi_2 - \pi_1) &\cong 0{\cdot}768 \\ &+ A \log W + A \log \mathfrak{K}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

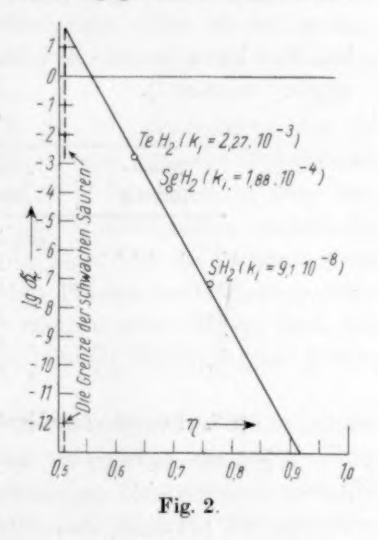


Fig. 2.

Der gesuchte lineare Zusammenhang muss also auch zwischen η und $\log \mathfrak{K}$ vorhanden sein. Fig. 2 demonstriert diese in der Tat vorhandene Gesetzmässigkeit[1]) an einer einzigen genügend zahlreichen Familie schwacher Säuren von gleicher Basizität, und zwar an zweibasischen Säuren. Das Gebiet der schwachen zweibasischen Säuren ist durch die kritischen Werte des Anionenradius $\eta = 0{\cdot}52$ und $\eta = 1$ begrenzt. Der erste kritische Wert stellt einen Übergang zu den starken Säuren dar, der zweite entspricht einem amphoteren Dihydrid (Übergang zu den Alkalien).

[1]) Die Zahlenwerte der Dissoziationskonstanten beziehen sich hier und im folgenden auf Zimmertemperatur.

Mit Hilfe Fig. 2 können wir jetzt (graphisch) die Werte von A und log W für den Ausdruck 5 finden und diesen letzteren folgendermassen schreiben:

$$\eta\,(\pi_2-\pi_1) \cong 0{\cdot}84 + 0{\cdot}042 \log \mathfrak{K}. \qquad (6)$$

Der Ausdruck (6) ist bezüglich der beiden Variabeln η und k verschieden zu handhaben. In bezug auf k ist dieser Ausdruck nur „qualitativ". Es ist zur Zeit hoffnungslos, mit seiner Hilfe genaue Lagen von Gleichgewichten bestimmen zu wollen. Mit grösserem Erfolg kann man aber umgekehrt die Ionenradien aus den Dissoziationskonstanten näherungsweise berechnen. Diese „chemischen" Ionenradien sind in Tabelle 5 zusammengefasst und unterscheiden sich nur wenig von den kristallchemischen Radien. Dabei nimmt der Radius des S^{2-}-Ion praktisch den gleichen Wert an, unabhängig davon, ob er aus der ersten oder zweiten Dissoziationsstufe von H_2S berechnet ist. Man kann das eine Ermittelung der Ionenradien mittels „Lackmuspapier" nennen[1]).

Tabelle 5.

Ionenformen	„Chemische" Ionenradien		Kristallchemische Ionenradien
S^{2-}	aus k_1	1·74 Å	1·74 Å
	„ k_2	1·78 „	
Se^{2-}	„ k_1	1·98 „	1·91 „
Te^{2-}	„ k_1	2·09 „	2·11 „
F^-	„ k_1	1·36 „	1·33 „
SO_4^{2-}	„ k_2	3·02 „	2·98 „

§ 7. Der physikalische Sinn des Monolithpostulates.

Wir kommen nun zu der Frage nach dem physikalischen Inhalt der unserer Theorie zugrunde liegenden Postulate.

Es ist bekannt, dass die Nicht-Coulombschen Energiearten im Vergleich mit der Coulombschen Energie nicht unbedeutend sind und in der totalen Energiebilanz der elementaren Gebilde eine wichtige Rolle spielen. Es wäre infolgedessen sehr wünschenswert zu verstehen, warum die unpolare Bindungsweise, sowie die Polarisationseffekte verschiedener Art (weiter auch die Asymmetrie der Moleküle, z. B. des H_2O-Moleküls) beim Vergleich unserer Rechnungen mit der Erfahrung nicht störend in Erscheinung treten. Man muss hier vor allem auf

[1]) W. Kossel hat schon lange auf den qualitativen Zusammenhang zwischen den Ionenradien und Dissoziationskonstanten von zweibasischen Säuren aufmerksam gemacht.

folgendes aufmerksam machen: Jeder der von uns untersuchten chemischen Vorgänge besteht immer darin, dass irgendein Elementarteilchen (z. B. Proton) sich vom einen Elementaraggregat (z. B. H_2O-Molekül) abspaltet und sich zum anderen Aggregat (z. B. NH_3-Molekül) addiert. Gleichzeitig mit den COULOMBschen Arbeitsbeträgen ($-A_1$ und $+A_2$) werden dabei auch die Nicht-COULOMBschen Energien im ersten Stadium verbraucht ($-P_1$), im zweiten Stadium produziert ($+P_2$).

Ist die Differenz (P_2-P_1) klein im Vergleich mit (A_2-A_1), so wird nur die COULOMBsche Energie eine Rolle spielen.

Die Verwendung des COULOMBschen Gesetzes in einer „reinen" Form, setzt also an und für sich noch nicht eine heteropolare Struktur von chemischen Gebilden voraus. Das Operieren mit den „idealisierten" heteropolaren Modellen von Molekülen und Komplexen ist überhaupt mit keiner bestimmten Vorstellung über die Natur der interatomaren Kräfte verknüpft. Diese Vorstellung erscheint aber in maskierter Form im Monolithpostulat:

Man kann über die Struktur z. B. des SO_4-Komplexes, der ein oder zwei Protonen an sich gebunden hat, zwei extreme Hypothesen machen: entweder die Ionen O^{2-} und S^{+VI} bewahren in dem ausgebildeten Komplex ihre elektrostatische Individualität vollständig (das KOSSELsche Prinzip der Heteropolarität), oder sie verlieren diese vollständig (das Monolithpostulat). Man könnte auch Kompromisslösungen dieser Frage erwarten. Wir können aber zeigen, dass das Monolithpostulat in seiner reinen Form mit der Erfahrung am besten übereinstimmt:

Es ist sehr lehrreich, die von uns mittels des Monolithpostulates erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen zu vergleichen, die wir erhalten hätten, falls wir folgerichtig die KOSSELsche Vorstellung[1] über die heteropolare Struktur der Komplexe entwickelt hätten. Ohne die diesbezüglichen komplizierten Rechnungen vorzuführen, teilen wir in Tabelle 6 nur die Ergebnisse mit.

Diese Zusammenstellung macht klar, wie weit die von uns entwickelte Theorie entgegen dem ersten Eindruck, von der Voraussetzung eines streng heteropolaren Aufbaues der chemischen Gebilde entfernt ist.

Wir können weiter die Frage aufwerfen, wie der durch die Brauchbarkeit unserer Theorie wahrscheinlich gemachte „monolithische" Charakter der Komplexe zustande kommt. Es scheint, dass die neueren Ideen über die Natur der chemischen Bindung imstande sind,

[1] „Natur der chemischen Bindung," Vorträgesammlung. Moskau 1928 (russ.).

Tabelle 6.

„Tetraedrische" Säuren	Theoretische Charakteristik auf Grund des Heteropolaritätsprinzips	Theoretische Charakteristik auf Grund des Monolithpostulates	Experimentelle Charakteristik
1	2	3	4
$HClO_4$. .	Eine schwache Säure.	Eine starke (völlig dissoziierte) Säure.	Diejenige, wie in der Spalte 3.
H_2SO_4. .	Eine schwache, einbasische Säure, die in wässeriger Lösung stark hydrolysierbare neutrale Salze bildet; sie vermag auch mit den stärkeren Säuren die unstabilen Salze zu bilden.	Eine starke Säure, die aber nur ein Proton in wässeriger Lösung abspaltet; die monometallischen Salze besitzen verhältnismässig starke saure Reaktionen; das zweite Proton ist auch leicht durch Metallatom substituierbar, unter Bildung eines bimetallischen, neutral reagierenden Salzes.	Diejenige, wie in der Spalte 3.
H_3PO_4. .	Ein amphoterer, in Wasser mit einer alkalischen Reaktion löslicher Stoff	Eine Säure von mittleren Stärke, die jedoch imstande ist, alle drei H durch Metallatome in wässeriger Lösung zu substituieren; die monometallischen Salze besitzen eine saure, die bimetallischen aber eine alkalische Reaktion.	Diejenige, wie in der Spalte 3.

diese Frage zu beantworten. Man kann sich etwa mit K. Fajans leicht vorstellen, dass das starke elektrostatische Feld des S^{+VI}-Ion die Valenzelektronen der sie umgebenden O^{2-}-Ionen mit solcher Kraft anzieht, dass die Elektroneutralität der letzteren praktisch wiederhergestellt wird.

Aufrichtigen Dank schulde ich Herrn Akad. E. V. Britzke, Herrn Akad. A. N. Frumkin, Herrn Prof. Dr. P. A. Rhébinder, Herrn Prof. Dr. W. K. Sementschenko, Herrn Prof. Dr. B. W. Ilijn, Herrn A. F. Kapustinsky, Herrn S. W. Gorbatschew, Herrn A. S. Predwoditelew und Herrn D. B. Gogoberidze für das Interesse, welches sie meiner Arbeit entgegenbrachten. Zu besonderem Dank bin ich meinem Freund, Herrn K. A. Putilow verpflichtet, dessen Ratschläge für mich besonders wertvoll waren.

Moskau, Institut für angewandte Mineralogie, Thermisches Laboratorium.

Methotik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen.

Von

H. Dünwald und **C. Wagner.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 33.)

Die allgemeinen Voraussetzungen und praktischen Formeln für die Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen werden zusammengestellt und diskutiert.

Im Zusammenhang mit anderen Fragen wurde in letzter Zeit mehrfach die Kinetik der Einstellung des Gleichgewichts zwischen einer Gasphase und einer festen Phase (Lösung) untersucht, z. B.:

$$H_2 \text{ (Gas)} \rightleftarrows 2\,H \text{ (gelöst in } Pd)^{1)} \tag{1}$$

$$NH_3 \text{ (Gas)} \rightleftarrows N \text{ (gelöst in } \alpha{-}Fe) + \frac{3}{2} H_2 \text{ (Gas)}^{2)} \tag{2}$$

$$O_2 \text{ (Gas)} \rightleftarrows 2\,O \text{ (gelöst in } Cu_2O)^{3)} \tag{3}$$

$$O_2 \text{ (Gas)} \rightleftarrows 2\,O \text{ (gelöst in } NiO)^{4)} \tag{4}$$

Folgende Einzelvorgänge können zeitbestimmend sein:

a) Transportgeschwindigkeit innerhalb der Gasphase durch Strömung oder Diffusion. Dieser Vorgang ist einigermassen trivial und nicht von grundsätzlichem Interesse, wenn auch bei Gasgemischen unter Umständen praktisch durchaus bedeutungsvoll.

b) Geschwindigkeit der chemischen Reaktion an der Phasengrenze. Die hierfür gültigen Zeitgesetze sind von Fall zu Fall verschieden und nach den allgemeinen Regeln für kinetische Untersuchungen zu ermitteln; vgl. hierzu die Reaktionen (1) und (2) als Beispiel.

c) Diffusion des gelösten Stoffes von der Phasengrenze ins Innere der festen Phase bzw. umgekehrt. Für das Innere der festen Phase soll die übliche Diffusionsgleichung gelten:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \operatorname{divgrad} c. \tag{5}$$

[1]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 459. 1932. [2]) G. Engelhardt und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 369. 1932. [3]) H. Dünwald und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 212. 1933. [4]) H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 59. 1934.

Hierin bedeutet c die Konzentration des gelösten Stoffes als Funktion des Ortes und der Zeit t. Mit D wird der Diffusionskoeffizient bezeichnet, der (praktisch) als konzentrationsunabhängig angenommen wird. Falls die Vorgänge unter a) und b) relativ rasch verlaufen, sind die Randbedingungen für die Lösung der Differentialgleichung (5) sehr einfach anzusetzen. Wir gehen aus von einem Anfangszustand räumlich gleichmässiger Konzentration c_a, indem wir die feste Phase sich mit einer Gasphase ins Gleichgewicht setzen lassen. Zur Zeit $t = 0$ bringen wir Druck bzw. Zusammensetzung der Gasphase auf definierte andere Werte, die im weiteren Verlauf konstant gehalten werden. Das System strebt einem neuen Gleichgewichtszustand mit der Endkonzentration c_e zu. Da die Vorgänge unter a) und b) sehr rasch verlaufen sollen, ist die Konzentration an der Oberfläche der festen Phase für $t > 0$ mit c_e einzusetzen. Mit dieser Randbedingung ergeben sich für die einzelnen Körperformen der festen Phase bekannte Lösungen[1]). (Konzentration als explizite Funktion von Zeit und Ort.) Durch Integration über den Raum und Division durch das Volumen der festen Phase enthält man die mittlere Konzentration $\bar{c}$. Letztere Grösse als Funktion der Zeit t ist unter geeigneten Bedingungen messbar, z. B. mit Hilfe des elektrischen Widerstandes oder durch fortlaufende Wägung. Aus $\bar{c}$ als Funktion von t lässt sich dann der Diffusionskoeffizient D berechnen, wie nachfolgend im einzelnen gezeigt wird.

Für Platte (Blechdicke a klein gegen Länge und Breite), Zylinder (Drahtradius R klein gegen die Länge) sowie Kugel (Radius R) gelten folgende Formeln:

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{1}{(2\nu + 1)^2} \cdot e^{-(2\nu+1)^2 \cdot \frac{\pi^2 D}{a^2} \cdot t} \cong \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} \text{ (Platte),} \quad (6a)$$

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{4}{\xi_\nu^2} \cdot e^{-\xi_\nu^2 \cdot \frac{D}{R^2} \cdot t} \cong \frac{4}{2{\cdot}405^2} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \text{ (Zylinder),} \quad (6b)$$

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \frac{1}{\nu^2} \cdot e^{-\nu^2 \cdot \frac{\pi^2 D}{R^2} \cdot t} \cong \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_3}} \text{ (Kugel).} \quad (6c)$$

In Gleichung (6b) bedeuten die ξ_ν die Nullstellen der BESSEL-Funktion nullter Ordnung ($\xi_\nu = 2{\cdot}405;\ 5{\cdot}520;\ 8{\cdot}654;\ \ldots$). Die Reihen konvergieren ausserordentlich gut. Für genügend grosse t wird die

[1]) PH. FRANK und R. v. MISES, Die Differential- und Integralgleichungen der Physik. Bd. 2. Braunschweig 1927.

Reihe bereits durch die erste e-Funktion mit τ (τ_1, τ_2 bzw. τ_3) als Abklingzeit wiedergegeben ($t \gtrsim \frac{1}{2}\tau$).

$$\tau_1 = \frac{a^2}{\pi^2 D} \quad \text{(Platte)}, \tag{7a}$$

$$\tau_2 = \frac{R^2}{2{\cdot}405^2 D} \quad \text{(Zylinder)}, \tag{7b}$$

$$\tau_3 = \frac{R^2}{\pi^2 D} \quad \text{(Kugel)}. \tag{7c}$$

Durch Logarithmierung der Näherungswerte in (6a) bis (6c) folgt:

$$\log \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = -\,\text{const} - 2{\cdot}3\,\frac{t}{\tau}\,. \tag{8}$$

Ist $\bar{c}$ für verschiedene Zeiten gemessen, so trage man $\log \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e}$ als Funktion von t in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein. Für $t \gtrsim \frac{1}{2}\tau$, d. h. $\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} \lesssim 0{\cdot}5$, sollen die einzelnen Messpunkte auf einer Geraden liegen (vgl. Fig. 1). Die Neigung der Geraden liefert gemäss (8) die charakteristische Zeit τ und aus (7a) bis (7c) kann man dann den Diffusionskoeffizienten D berechnen.

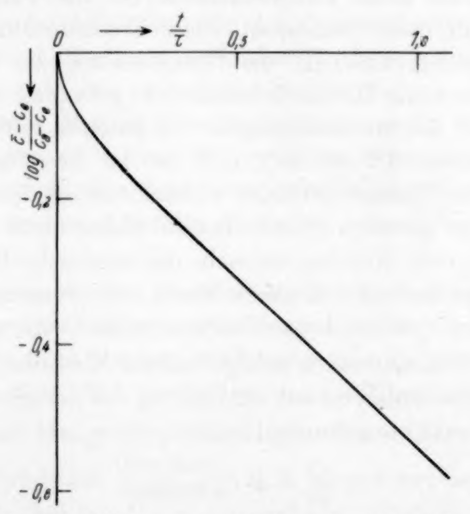


Fig. 1. Diffusionsverlauf in einer Platte entsprechend Formel (6a).

Versuche mit verschiedenen c_a und c_e, d. h. verschiedenen Anfangs- und Endwerten für Druck und Zusammensetzung der Gasatmosphäre sollen gleiche τ-Werte ergeben; insbesondere sind auch Versuche mit

Diffusion von innen nach aussen ($c_a > c_e$) und solche mit Diffusion von aussen nach innen ($c_a < c_e$) anzusetzen.

Auf Grund der vorstehenden allgemeinen Methodik wurden die Änderungen des überschüssigen Sauerstoffgehaltes von Cu_2O und vom NiO zeitlich verfolgt[1]). Kleine Änderungen des Sauerstoffüberschussgehaltes können proportional den Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit und diese wiederum proportional dem Ausschlag des Nullinstrumentes einer WHEATSTONEschen Brückenschaltung gesetzt werden, deren einer Zweig die Cu_2O- bzw. NiO-Probe ist. Folglich kann gesetzt werden:

$$\log \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \log \frac{s - s_e}{s_a - s_e}. \tag{9}$$

Hierin bedeutet s_a die Galvanometerstellung zur Zeit $t = 0$, s_e die Endstellung und s den jeweiligen Ausschlag zur Zeit t. Zur Zeit $t = 0$ wurde jeweils eine stossweise Verdoppelung oder Halbierung des Sauerstoffdruckes vorgenommen[2]) und dementsprechend der Probe ein neuer Gleichgewichtswert des Sauerstoffüberschussgehaltes aufgezwungen.

Bei Ableitung der vorstehenden Formeln wurde vorausgesetzt, dass die Diffusion allein zeitbestimmend ist, die Vorgänge unter a) und b) also sehr rasch verlaufen. Diese Voraussetzung ist durchaus nicht immer gültig, wie z. B. die Untersuchung der Reaktionen (1) und (2) ergeben hat. Da bei Reaktion (2) gefunden wurde, dass die Geschwindigkeit der Stickstoffabgabe von Eisen in reinem Wasserstoff proportional dessen Druck ist[3]), und da die Grenzbedingung $c_e = 0$ unabhängig vom Wasserstoffdruck ist, kann unter diesen Umständen die Diffusion des gelösten Stickstoffes im Eisen nicht der zeitbestimmende Vorgang sein, sondern vielmehr die chemische Reaktion an der Oberfläche. Auf diese und ähnliche Weise kann somit geprüft werden, ob die Diffusion wirklich der zeitbestimmende Vorgang ist[4]).

Wenn die Diffusion rasch erfolgt und die Reaktion an der Phasengrenzfläche zeitbestimmend ist, wird häufig das Zeitgesetz einer monomolekularen Reaktion gefunden.

$$\frac{dc}{dt} = \varkappa \cdot (c_e - c), \tag{10a}$$

---

[1]) H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit. H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, loc. cit. [2]) Bei genügender Wärmekapazität des Ofens treten nur bei höheren Gasdrucken anfangs Sondereffekte auf, die auf Temperaturerniedrigung zurückzuführen sind. Bei kleineren Gasdrucken fallen diese Effekte weg. [3]) G. ENGELHARDT und C. WAGNER, loc. cit. [4]) Vgl. besonders C. WAGNER, loc. cit. Abschn. 3.

oder in integrierter Form:

$$\frac{c - c_e}{c_a - c_e} = e^{-\varkappa t}. \tag{10b}$$

Die Grösse $\varkappa$ ist zunächst für den Einzelversuch eine Konstante, kann aber im übrigen vom Druck und Zusammensetzung der Gasatmosphäre noch abhängen.

Für grosse t zeigt Gleichung (10b) weitgehende Ähnlichkeit mit den Diffusionsintegralen. Auf folgenden charakteristischen Unterschied sei jedoch hingewiesen. Bei Reaktion an der Oberfläche als zeitbestimmendem Vorgang ist die Geschwindigkeit für kleine t annähernd konstant. Für reine Diffusion hingegen ist die Geschwindigkeit für $t = 0$ zunächst unendlich und nimmt dann zunächst umgekehrt proportional $\sqrt{t}$ ab[1]). In graphischer Darstellung mit $\log \frac{c - c_e}{c_a - c_e}$ als Ordinate und t als Abszisse ergibt Gleichung (10b) eine durch den Nullpunkt gehende Gerade. Die Diffusionsintegrale (6a) bis (6c) ergeben zwar für grosse t gleichfalls Gerade, aber deren Verlängerung schneidet die Ordinatenachse nicht im Nullpunkt, da vor der e-Potenz jeweils ein Faktor kleiner als 1 steht (vgl. hierzu Fig. 1).

Falls die Geschwindigkeiten der chemischen Reaktion an der Phasengrenze und der Diffusion von gleicher Grössenordnung sind, treten Komplikationen auf. Die einfachen Grenzbedingungen sind entsprechend abzuändern. Die mathematische Lösung der Differentialgleichung ist zwar möglich[2]), aber die praktische Ermittelung des Diffusionskoeffizienten und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind recht unsicher, so dass derartige Versuche wohl besser nicht ausgewertet werden.

Durch Veränderung der Dimensionen des Probekörpers der festen Phase ist es unter Umständen möglich, entweder nur die Diffusion oder nur die chemische Reaktion an der Phasengrenze als zeitbestimmenden Vorgang zu erhalten. Bei Reaktion an der Oberfläche ist die insgesamt umgesetzte Menge proportional der Oberfläche, folglich $\frac{d\bar{c}}{dt}$ proportional dem Verhältnis $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$, d. h. umgekehrt proportional der Plattendicke usw. Die entsprechende Abklingzeit ist also proportional

[1]) Vgl. hierzu die Gleichungen für Diffusion von einer Ebene in einen praktisch unbegrenzten Raum. [2]) Die Grenzbedingungen und Lösungen sind durchaus analog wie bei gleichzeitiger äusserer und innerer Wärmeleitung. Vgl. z. B. J. Runge, Z. anorg. Ch. **115**, 293. 1921.

der ersten Potenz der Plattendicke. Bei Diffusion hingegen ist die Abklingzeit proportional der zweiten Potenz der Plattendicke, wie Formel (7a) zeigt. Analoges gilt für Zylinder und Kugel. Allgemein wird bei grossen Dimensionen (senkrecht zur Oberfläche)[1]) der festen Phase die Diffusion als zeitbestimmender Vorgang immer mehr in den Vordergrund treten. Bei kleinen Dimensionen erfolgt die Diffusion rasch, und die Reaktion an der Oberfläche wird zeitbestimmend. Wenn die Diffusionskonstante anderweit bestimmt ist, kann an Hand der mitgeteilten Formeln zugleich geprüft werden, ob die Diffusion tatsächlich rasch gegenüber einer gemessenen Gesamtreaktion verläuft.

[1]) Untersuchung einer Kugel scheint am praktischsten, da bei dicken Blechen oder Drähten der Einfluss des Plattenrandes bzw. der Drahtenden schwer zu eliminieren ist.

Jena, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität

Die elektrische Leitfähigkeit von Nickeloxyd.

Von

H. H. v. Baumbach und C. Wagner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 33.)

Die elektrische Leitfähigkeit von NiO wächst analog wie bei Cu_2O mit dem Sauerstoffdruck. Im Sinne früherer Betrachtungen ist Elektronen-Defektleitung anzunehmen, wie auch durch Thermokraftmessungen bestätigt wird. Der Sauerstoffüberschussgehalt ist so klein, dass die direkte Ermittelung versagt, sondern nur die Grössenordnung aus Anlaufkonstante und Diffusionskoeffizient berechnet werden kann.

1. Problemstellung.

Im Anschluss an die kürzlich entwickelte allgemeine Theorie der Fehlordnungserscheinungen in polaren Verbindungen und die hierdurch bedingten Platzwechselvorgänge[1]) wird in der vorliegenden Arbeit über Nickeloxyd berichtet.

M. Le Blanc und H. Sachse[2]) haben bereits gefunden, dass die Leitfähigkeit von Nickeloxydpulver durch Sauerstoffaufnahme bei höheren Temperaturen um mehrere Zehnerpotenzen steigt. Hierbei entsteht kein definiertes höheres Oxyd[3]). Der aufgenommene Sauerstoffüberschuss beträgt bis 5% der stöchiometrisch für die Formel NiO vorhandenen Menge.

Der Leitfähigkeitsanstieg durch Sauerstoffüberschuss ist im Sinne der allgemeinen Theorie analog wie bei Cu_2O[4]) durch sogenannte Elektronendefektleitung zu deuten.

Ausgehend von einem Ionengitter des ungestörten Nickeloxydes können wir die Bildung der Fehlordnungszustände in folgender Weise beschreiben. Eine Sauerstoffmolekel aus der Gasphase gibt mit vier Elektronen aus dem Innern des Nickeloxydes zwei Sauerstoffionen (O^{2-}). Gleichzeitig wandern zwei Nickelionen (Ni^{2+}) aus dem Innern des Nickeloxydes an die Oberfläche. Dort besetzen die neu hinzugekommenen Sauerstoffionen mit den Nickelionen aus dem Innern reguläre Plätze eines nach aussen erweiterten Nickeloxydgitters.

Die Annahme von Leerstellen im Nickelteilgitter bei Sauerstoffüberschuss ist zwar nicht direkt bewiesen, sondern steht nur in Ana-

[1]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 181. 1933. [2]) M. Le Blanc und H. Sachse, Ber. Sächs. Ges. **82**, 133. 1930. [3]) M. Le Blanc und H. Sachse, Z. Elektrochem. **32**, 204. 1926. [4]) H. Dünwald und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 212. 1933.

logie zur WÜSTIT-Phase (FeO), wo E. R. JETTE und F. FOOTE[1]) durch Kombination von röntgenographisch ermittelter Gitterkonstante und Dichtemessung diesen Fehlordnungstypus eindeutig nachgewiesen haben.

Für die weitere Diskussion benutzen wir folgende Symbolik. Durch ein nachgesetztes (g) bezeichnen wir ein Ion auf regulärem Gitterplatz und entsprechend ein im Gitter regulär gebundenes Elektron mit $e^-(g)$. Ein nachgesetztes (z) bezeichnet ein Ion auf Zwischengitterplatz. Einen leeren Platz gegenüber dem ungestörten Gitter bezeichnen wir durch das Symbol $\square$, der fehlende Bestanteil ist in Klammern beigefügt.

In dieser Schreibweise lautet die Umsatzgleichung:

$$O_2\,(\text{Gas}) + 4e^-(g) + 2Ni^{2+}(g) \rightleftarrows 2NiO(g) + 4\square\,(e^-) + 2\square\,(Ni^{2+}) \quad (1)$$

oder in etwas anderer Form:

$$O_2\,(\text{Gas}) + 4e^-(g) \rightleftarrows 2O^{2-}(g) + 4\square\,(e^-) + 2\square\,(Ni^{2+}) \quad (2)$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt:

$$\frac{[\square(Ni^{2+})]^2 \cdot [\square(e^-)]^4}{p_{O_2}} = K. \quad (3)$$

Hierbei sind die Konzentrationen an $Ni^{2+}(g)$, $e^-(g)$ bzw. $O^{2-}(g)$ als praktisch konstant mit in die Grösse K hereingenommen worden.

Wir machen weiterhin die Annahme, dass Leerstellen im Nickelteilgitter wie auch Elektronen-Defektstellen lediglich durch Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff nach Gleichung (1) bzw. (2) entstehen können[2]). Dann gilt:

$$2\,[\square(Ni^{2+})] = [\square(e^-)]. \quad (4)$$

Aus Gleichung (3) und (4) folgt:

$$[\square(e^-)] = (4K \cdot p_{O_2})^{1/6}. \quad (5)$$

Wird weiterhin die Leitfähigkeit proportional der Elektronen-Defektstellen-Konzentration gesetzt, so ergibt sich:

$$\varkappa = [\square(e^-)] \cdot \text{const} = p_{O_2}^{1/6} \cdot \text{const}'. \quad (6)$$

Diese Gleichung stimmt mit unserem experimentellen Befund ($\varkappa$ proportional $p_{O_2}^{1/4}$) nur qualitativ überein. Die eingeführten vereinfachenden Annahmen, insbesondere die Anwendung des idealen Massenwirkungsgesetzes, können quantitativ nicht voll bestätigt werden[3]).

---

[1]) E. R. JETTE und F. FOOTE, J. chem. Physics 1, 29. 1933. [2]) Damit werden folgende Gleichgewichte vernachlässigt:

$$e^-(z) + \square(e^-) \rightleftarrows \text{Ungestörtes Gitter},$$

$$Ni^{2+}(z) + \square(Ni^{2+}) \rightleftarrows \text{Ungestörtes Gitter}.$$

[3]) Vgl. die Diskussion für Cu_2O bei H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit., Abschn. 6. Obwohl die Sauerstoffüberschuss-Konzentration im NiO von etwa der

2. Herstellung der *NiO*-Präparate; Anlaufversuche.

N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH[1]) haben die Anlaufgeschwindigkeit von Nickel in Sauerstoff gemessen. Auf Grund dieser Versuche konnte vorausgesehen werden, dass *Ni*-Blech von 0·05 bis 0·07 mm Dicke im Laufe von 1 bis 2 Tagen bei 1000° zu *NiO* oxydiert würde. Diese Erwartung wurde bestätigt. Die so erhaltenen *NiO*-Streifen erwiesen sich als mechanisch recht haltbar.

Folgende Nickelproben standen zur Verfügung:

1. Elektrolytisch hergestellte Nickelfolie, 0·01 bis 0·02 mm (Langbein-Pfanhauser-Werke A.-G., Leipzig).

2. Nickelblech manganfrei, 0·065 mm (Vereinigte Deutsche Nickelwerke A.-G., Schwerte).

3. Nickelblech mit 0·5 bis 1 % Mangan, 0·054 mm (Heraeus Vakuum-Schmelze A.-G., Hanau a. M.).

Die für die Hauptversuche benutzten Proben 2 und 3 wurden spektrographisch geprüft. In Probe 2 wurde neben Spuren von Eisen als Hauptverunreinigung Magnesium gefunden. Probe 3 enthielt ausser Mangan auch noch Eisen, und zwar mehr als Probe 2, jedoch kein Magnesium.

Tabelle 1. Anlaufgeschwindigkeit von Nickel in Sauerstoff bei 1000° C.

Probe Nr.	Zeit in sec	Gewichtszunahme Δm pro cm² $g \cdot cm^{-2}$	Anlaufkonstante k'' $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot sec^{-1}$	Rationelle Anlaufkonstante k Äqu. $\cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1}$
2	1840	$0·96 \cdot 10^{-3}$	$5·0 \cdot 10^{-10}$	$1·95 \cdot 10^{-11}$
2	9280	$2·09 \cdot 10^{-3}$	$4·7 \cdot 10^{-10}$	$1·85 \cdot 10^{-11}$
2	20700	$3·20 \cdot 10^{-3}$	$4·9 \cdot 10^{-10}$	$1·9 \cdot 10^{-11}$
2	35600	$4·17 \cdot 10^{-3}$	$4·9 \cdot 10^{-10}$	$1·9 \cdot 10^{-11}$
2		Mittelwert:	$4·9 \cdot 10^{-10}$	$1·9 \cdot 10^{-11}$
3	9000	$3·68 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-10}$	$5·8 \cdot 10^{-11}$
3	21600	$5·82 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-10}$	$6·0 \cdot 10^{-11}$
3		Mittelwert:	$15 \cdot 10^{-10}$	$5·9 \cdot 10^{-11}$

gleichen Grössenordnung wie im Cu_2O ist (vgl. Abschn. 5), müssen bei *NiO* die Abweichungen vom idealen Verhalten im Sinne der DEBYE-HÜCKELschen Elektrolyttheorie grösser sein, weil hier nach Gleichung (2) Leerstellen zweiwertiger Kationen auftreten.

[1]) N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH, J. Inst. Met. **29**, 529. 1923.

Über die Anlaufgeschwindigkeit geben die in Tabelle 1 verzeichneten Gewichtszunahmen Auskunft. Die Anlaufkonstanten wurden im Sinne früher gegebener Definitionen berechnet[1]).

Die von PILLING und BEDWORTH unter gleichen Bedingungen gefundenen Werte für die Anlaufgeschwindigkeit liegen in derselben Grössenordnung. Für Elektrolytnickel fanden sie in den hier benutzten Einheiten ausgedrückt $k'' = 9{,}5 \cdot 10^{-10}$; für weniger reines „Grad A"-Nickel war $k'' = 19 \cdot 10^{-10}$.

Offenbar sind die Anlaufkonstanten vom Reinheitsgrad abhängig. Die Proben geringerer Reinheit hatten sowohl bei unseren Versuchen als auch bei denen von PILLING und BEDWORTH die grössere Anlaufgeschwindigkeit. Diese Unterschiede können zur Zeit nicht gedeutet werden.

3. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck; Einstellungszeiten.

Bei Temperaturen von 800° bis 1000° steigt die elektrische Leitfähigkeit von Nickeloxydstreifen mit dem Sauerstoffdruck der umgebenden Gasatmosphäre. Druckeinstellung von oben und von unten her ergab stets die gleichen Werte. Die Messungen wurden im wesentlichen in der gleichen Weise wie bei Cu_2O vorgenommen[2]).

Die Überführungszahl des Nickelions wurde gleichfalls analog wie beim Cu_2O untersucht. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass der Wert unterhalb der Messgenauigkeit liegt ($\mathfrak{n}_{Ni^{2+}} < 1 \cdot 10^{-3}$). Da das Sauerstoffion wegen seines grösseren Radius und wegen seiner grösseren Deformierbarkeit noch weniger zur Stromleitung beitragen kann, ist somit Nickeloxyd als praktisch ausschliesslicher Elektronenleiter anzusehen.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck in dem gemessenen Bereich von $2 \cdot 10^{-4}$ bis 1 Atm. wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\varkappa = p_{O_2}^{\frac{1}{n}} \cdot \text{const.} \qquad (n \cong 4) \tag{7}$$

Bei bilogarithmischer Darstellung (Fig. 1) liegen isotherme Messpunkte jeweils auf einer Geraden. Die Neigungen dieser Geraden sind für 800°, 900° und 1000° C und für die verschiedenen Proben praktisch gleich, entsprechend $n \cong 4$ (vgl. hierzu Abschn. 1).

---

1) C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 25. 1933, Abschn. 3. 2) H. DÜNWALD und C. WAGNER, loc. cit., Abschn. 2.

Während die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei den verschiedenen Proben gleich war, zeigten die Absolutwerte der Leitfähigkeit bei den Proben 2 und 3 einen Unterschied, und zwar hatte Probe 2 mit der kleineren Anlaufgeschwindigkeit auch eine geringere Leitfähigkeit. Bei 1000° C fanden wir folgende Leitfähigkeitswerte:

	In Luft	in O_2	
Probe 2:	0·26	0·39	$Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$
Probe 3:	0·57	0·84	$Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$

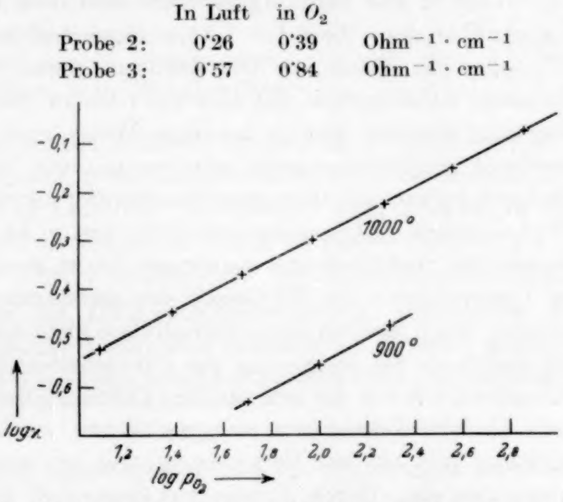


Fig. 1. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ ($Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$) vom Sauerstoffdruck p_{O_2} (mm Hg) bei NiO (Probe 3).

Weiterhin wurde auch die Einstellung des Gleichgewichts nach Wechsel des Sauerstoffdruckes zeitlich verfolgt und nach den Angaben der vorangehenden Arbeit[1]) ausgewertet (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2.
Abklingzeiten und Diffusionskoeffizienten.

Temp. Grad C	Probe Nr.	Plattendicke a (cm)	Druckbereich p_{O_2} (mm Hg)[2])	Abklingzeit τ (sec)	Diffusionskoeffizient D ($cm^2\,sec^{-1}$)
1000	2	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	24 bis 740 (in 6 Stufen)	50	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$
1000	3	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	12 „ 740 „ 7 „	112	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$
900	2	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	48 „ 745 „ 5 „	217	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$
900	3	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	50 „ 200 „ 3 „	600	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$

[1]) H. Dünwald und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **24**, 59. 1934.

[2]) Ruhende Gasatmosphäre von reinem Sauerstoff, vgl. H. Dünwald und C. Wagner, loc. cit., Abschn. 2.

Ferner wurden die Leitfähigkeiten bei 1000° C auch bei ausserordentlich kleinen Sauerstoffdrucken gemessen, zu deren Einstellung ein strömendes Gemisch von CO_2 mit 1 bis 2 % CO diente, entsprechend einem Sauerstoffdruck von etwa 10^{-12} Atm.[1]). Die Leitfähigkeit sank bei Probe 2 auf etwa $5{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, bei Probe 3 auf etwa $10 \cdot 10^{-3}$ $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Leitfähigkeit sinkt also etwa auf den 70. bis 80. Teil gegenüber dem Wert bei 1 Atm. Sauerstoffdruck. Nach Gleichung (7) sollte ein Abfall um drei Zehnerpotenzen stattfinden. Jene formelmässige Abhängigkeit gilt also nicht bis zu diesen extrem niedrigen Sauerstoffdrucken, was in analoger Weise auch bei Zink- und Cadmiumoxyd[2]) gefunden worden war, nur mit dem Unterschied, dass dort die Leitfähigkeit mit fallendem Sauerstoffdruck steigt. Dass Gleichung (7) bei diesen niedrigen Sauerstoffdrucken nicht mehr gilt, konnte auch aus den verhältnismässig geringen Änderungen der Leitfähigkeit bei Unterschieden im CO-Gehalt des strömenden CO_2 geschlossen werden. Doch wurden diese Verhältnisse nicht näher untersucht, zumal mehrmals bei Steigerung des CO-Gehaltes eine Reduktion des NiO eintrat, wie aus der sehr starken Erhöhung der Leitfähigkeit um mehr als vier Zehnerpotenzen geschlossen werden musste. Diese Erscheinung trat oft mit Verzögerung und bei verschiedenen CO-Konzentrationen ein. Durch Zufuhr von Sauerstoff konnten die Präparate aber stets wieder auf die früheren Leitfähigkeitswerte gebracht werden.

4. Thermokraftmessungen.

Zwecks Anwendung der in einer früheren Arbeit[3]) entwickelten Theorie wurde die Thermokraft der Kette $Pt-NiO-Pt$ zwischen 950° und 1000° in Sauerstoff, Luft und Stickstoff gemessen und durch Subtraktion der Zahlen die Thermokraft der Differentialthermoketten:

NiO in Sauerstoff gegen NiO in Luft sowie
NiO in Sauerstoff gegen NiO in techn. Stickstoff

erhalten.

Das NiO-Präparat war ein oxydiertes Blech von 12 cm Länge und 0·6 cm Breite. Einzelheiten der Messanordnung sind bei analogen Versuchen an ZnO schon beschrieben[4]). Die gemessenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

---

[1]) Vgl. Bjerrum, Z. physikal. Ch. **79**, 542. 1912. [2]) H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 199. 1933. [3]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 195. 1933. [4]) H. H. v. Baumbach und C. Wagner, loc. cit., Abschn. 6.

Tabelle 3. Thermokraftmessungen.

1. $Pt-NiO-Pt$: Sauerstoffpartialdruck:	Thermokraft (Absolutwert), Volt/Grad gefunden	berechnet
a) 1 Atm.	$59{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	—
b) 0·21 Atm. (Luft)	$62{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	—
c) 0·0083 Atm. (techn. Stickstoff)	$67{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	—
2. Differentialthermoketten:		
a—b) $NiO(p_{O_2}=1)-NiO(p_{O_2}=0{\cdot}21)$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
a—c) $NiO(p_{O_2}=1)-NiO(p_{O_2}=0{\cdot}0083)$	$8{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$10{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$

An der heissen Lötstelle fliessen die Elektronen vom Nickeloxyd zum Platin, also in der Differentialkette an der heissen Lötstelle vom Nickeloxyd in Luft bzw. in Stickstoff zum Nickeloxyd in Sauerstoff, also vom schlechtleitenden zum gutleitenden Nickeloxyd. Dieses Vorzeichen der Thermokraft spricht für Elektronendefektleitung[1]).

Die für die Differentialthermoketten gefundenen Absolutwerte stimmen mit den theoretisch berechneten Werten[1]) genügend überein, um auf weit überwiegende Elektronendefektleitung schliessen zu können.

5. Wägungsversuche bei 1000° C.

Es wurde untersucht, ob sich die Änderungen im Sauerstoffgehalt des NiO bei 1000° auch gewichtsmässig feststellen lassen. Diese Messungen liessen sich mit Hilfe einer von H. Dünwald und C. Wagner[2]) gebauten magnetischen Waage ausführen, die es gestattet bei vermindertem Druck und bei hohen Temperaturen sehr kleine Gewichtsänderungen zu messen. Wir stellten fest, dass bei Änderungen des Sauerstoffdruckes von 1 Atm. bis zu 10^{-12} Atm. (CO_2-CO-Gemisch, vgl. Abschn. 3) für Probe 2 die Gewichtsabnahme kleiner war als $2 \cdot 10^{-3}$ Grammatome O auf 1 Mol NiO. Eine genauere Messung war mit unserer Versuchsanordnung nicht möglich. Da anzunehmen ist, dass NiO bei dem sehr niedrigen Sauerstoffdruck von 10^{-12} Atm. praktisch stöchiometrisch zusammengesetzt ist, so kann geschlossen werden, dass NiO bei 1000° in Luft einen Sauerstoffüberschuss von weniger als 0·2% des stöchiometrischen Gehaltes besitzt.

Der Überschussgehalt an Sauerstoff kann ferner unter gewissen Voraussetzungen aus Diffusionskoeffizient D und Anlaufkonstante k berechnet werden. Nach Gleichung (22) einer früheren Arbeit von

[1]) C. Wagner, loc. cit. [2]) H. Dünwald und C. Wagner, Z. anorg. Ch. 199, 321. 1931.

H. Dünwald und C. Wagner[1]) kann für die Überschusskonzentration $|\tilde{c}_a|$ auf der Aussenseite der Anlaufschicht ($p_{O_2} = 1$ Atm.) gesetzt werden:

$$|\tilde{c}_a| \cong \frac{k}{D} \text{ (Äquivalente pro cm}^3\text{)}. \qquad (8)$$

Hieraus ergibt sich die Molenbruchkonzentration Δy des Sauerstoffüberschussgehaltes (Grammatome O pro Mol NiO) durch Multiplikation von $|\tilde{c}_a|$ mit dem Äquivalentvolumen $\tilde{v}_{NiO}$. Bei 1000° C ergibt sich für Probe 2: $\Delta y = 5 \cdot 10^{-4}$, für Probe 3: $\Delta y = 5 \cdot 10^{-3}$.

Wegen der notwendigen Voraussetzungen gelten diese Angaben nur mit Vorbehalt. Der Unterschied der beiden Werte ist dadurch bedingt, dass Probe 2 zwar die kleinere Anlaufgeschwindigkeit, aber den grösseren Diffusionskoeffizienten aufweist. Dieser Unterschied in den Δy-Werten könnte auf den verhältnismässig hohen Mangangehalt in Probe 3 zurückgeführt werden, obwohl in bezug auf die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit kein Unterschied gefunden werden konnte; nur die Absolutwerte der Leitfähigkeit waren um den Faktor 2 verschieden (vgl. Abschn. 3).

M. Le Blanc und H. Sachse[2]) haben eine wesentlich grössere Sauerstoffaufnahme von Nickeloxyd gefunden (bis $5 \cdot 10^{-2}$ Grammatom O pro Mol NiO); diese höheren Werte können einmal durch die tiefere Versuchstemperatur bedingt sein, andererseits aber möglicherweise auch durch chemische Sauerstoffbindung an der Oberfläche des feindispersen Präparates.

6. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens.

Wie aus Fig. 1 zu sehen, hängt bei hohen Temperaturen die elektrische Leitfähigkeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Sauerstoffdruck ab. Letzteres wird von uns mit der Aufnahme sehr kleiner Sauerstoffmengen gedeutet, und diese Sauerstoffaufnahme ist auch wieder temperaturabhängig. Um den vom Sauerstoffgehalt unabhängigen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit $\varkappa$ zu erhalten, wurde dieser noch zwischen 400° und 600° gemessen, wo, wie Versuche zeigten, unsere Präparate sich bei Änderungen des Sauerstoffdruckes nicht mehr mit der Gasphase ins Gleichgewicht setzen konnten. Auch wurden bei steigender und fallender Temperatur genügend übereinstimmende Werte erhalten. In Fig. 2 sind diese Werte für die Proben 2 und 3 wiedergegeben. Es zeigen sich geradlinige Abhängigkeiten zwi-

[1]) H. Dünwald und C. Wagner, loc. cit. [2]) M. Le Blanc und H. Sachse, loc. cit.

schen $\log \varkappa$ und $\frac{1}{T}$, jedoch mit etwas verschiedener Neigung bei den beiden Präparaten. Macht man für die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit den bekannten Ansatz:

$$\varkappa = \text{const}\; e^{\frac{-\Delta E}{RT}},$$

so erhält man für das Energieinkrement ΔE:

bei Probe 2: $\Delta E \cong 27$ kcal,
bei Probe 3: $\Delta E \cong 22$ kcal.

Für die Deutung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei konstantem Sauerstoffgehalt innerhalb des kopuskularen Bildes sei auf die Arbeit von H. Dünwald und C. Wagner über Kupferoxydul[2]) verwiesen.

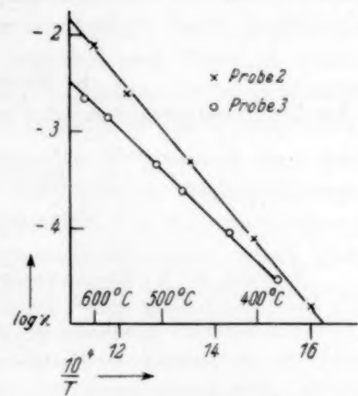


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$.

[1]) H. Dünwald und C. Wagner, loc. cit., Abschn. 7.

Jena, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Die Auslöschung der Fluorescenz durch organische Verbindungen.

Von

K. Weber und M. L. Savić.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Fakultät der Universität Zagreb.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 33.)

Es wurde bei der Fluorescenzauslöschung in Lösungen durch Fremdstoffzusatz die Rolle des Lösungsmittels untersucht, die Wirkung von organischen Löschern auf verschiedene fluorescierende Stoffe gemessen und die Bedeutung dieser Versuche für die Klärung des Mechanismus der Löschung besprochen.

Anschliessend an frühere Arbeiten[1]) über die Auslöschung der Fluorescenz in Lösungen durch Fremdstoffzusatz, haben wir die Wirkung einer Reihe von organischen Verbindungen mit OH- und NH_2-Gruppen auf die Fluorescenz von Natriumnaphthionat ($4{\cdot}08 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) in Wasser, Chininsulfat ($2{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) in normaler wässeriger Schwefelsäure, Pinakryptolgelb ($1{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) in Wasser und in Äthylalkohol, Fluorenon ($1{\cdot}39 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter) in Benzol und schliesslich Äsculin ($2{\cdot}74 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) in Äthylalkohol untersucht. Es wurde damit bezweckt die Rolle des Lösungsmittels bei Verwendung identischer Kombinationen von fluorescierenden und löschenden Stoffen näher zu prüfen, durch Benutzung mehrerer verschiedenartiger fluorescierender Substanzen den Einfluss derselben auf den Löschprozess zu untersuchen und endlich durch Beistellung eines grösseren Versuchsmateriales die theoretische Behandlung des Mechanismus der Löschung zu erleichtern.

Bezüglich der Versuchsmethodik wird auf die früheren Mitteilungen (loc. cit.) verwiesen, hier sei nur bemerkt, dass die Messung der Fluorescenzintensität der verhältnismässig schwach fluorescierenden Lösungen von Pinakryptolgelb in Wasser und Fluorenon in Benzol durch Anregung mit dem starken ultravioletten Lichte einer Kandem-Bogenlichtsonne ermöglicht wurde[2]). Für eine jede Stoffkombina-

[1]) K. Weber, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 22. 1932; **19**, 30. 1932; **15**, 18. 1931.
[2]) Es ist vielleicht von Interesse hier darauf hinzuweisen, dass die Kandem-Bogenlichtsonne (Fabrikat der Firma Körting-Mathiessen, Leipzig) im ultravioletten

tion wurde der gesamte Verlauf der Auslöschungskurve ausgemessen und daraus die in den Tabellen als Mass der Auslöschung verzeichneten Halbwertkonzentrationen (molare Konzentration des Löschers, welche die Fluorescenzintensität auf die Hälfte herabsetzt) durch graphische Interpolation erhalten. Ausser bei α-Naphthol und Resorcin wurde das anregende Licht (300 bis 400 mμ mit dem Maximum der Intensität bei 366 mμ) von den Löschsubstanzen durchwegs nicht absorbiert. Auch die Absorption der beiden genannten Substanzen war sehr gering. Die Berechnung der dadurch verursachten Absorptionsverminderung der fluorescierenden Substanz und die Berücksichtigung derselben bei den Messungen der Fluorescenzauslöschung, ergab, dass selbst in den extremsten Fällen (grössten Löscherkonzentrationen), durch die Absorptionsverminderung die Fluorescenzintensität maximal nur etwa um 2% herabgesetzt wird. Da die Fehlergrenze bei den Messungen etwa ±1% betrug, konnte die Absorption auch dieser Löschsubstanzen unberücksichtigt bleiben, ohne dass dadurch die betreffenden Halbwertkonzentrationen mit merkbaren Fehlern behaftet wären.

Tabelle 1.

Löscher	Halbwertkonzentration	
	in H_2O	in $CH_3 \cdot OH$[1]
Phenol	0·013*	0·010
o-Kresol	0·012	—
Resorcin	0·011	0·0067
Brenzcatechin	0·011	0·0063
Hydrochinon	0·010*	0·0046
Pyrogallol	0·010*	—

Die mit * bezeichneten Werte wurden schon in den früheren Arbeiten mitgeteilt, wegen des Zusammenhanges mit den neuen Messungen wurden sie nochmals in diese Tabelle aufgenommen.

Zur Prüfung der Rolle des Lösungsmittels vergleichen wir zunächst eigene Messungen (Tabelle 1) über die Auslöschung der Chininsulfatfluorescenz in wässeriger Lösung (bei Zusatz von 1·0 norm. H_2SO_4) mit Werten die kürzlich J. EISENBRAND[1]) für methylalkoholische

Lichte von 366 mμ eine etwa 70fach grössere Intensität besitzt als die normale Gleichstromquarzlampe und sich daher besonders gut für die Untersuchung schwach fluorescierender Objekte eignet.

[1]) J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 145. 1933.

Lösungen (gleichfalls bei Schwefelsäurezusatz) mitteilte. Es ist ersichtlich, dass durch die Änderung des Lösungsmittels nur eine, durchwegs parallel gehende, Verschiebung der Werte der Halbwertkonzentrationen erreicht wird, indem die Auslöschung in allen Fällen in methylalkoholischer Lösung grösser ist als in wässeriger, die Reihenfolge, in welche sich die löschenden Substanzen ihrer Wirkung nach einordnen lassen, ist aber bei beiden Versuchsreihen identisch.

Prinzipiell gleiche Ergebnisse wurden auch für die Auslöschung der Fluorescenz des Pinakryptolgelbs in wässeriger und äthylalkoholischer Lösung erhalten (Tabelle 2). Bei dieser Verbindung wird in wässeriger Lösung die Fluorescenz stärker ausgelöscht als in alkoholischer. Beim Grossteil der benutzten Löschsubstanzen ist wieder eine parallele Verschiebung der Werte der Halbwertkonzentrationen zu beobachten. Ausnahmen bilden das Brenzcatechin und Pyrogallol, indem die Halbwertkonzentrationen (!) in wässeriger Lösung höher sind als nach den Messungen bei Verwendung alkoholischer Lösungen zu erwarten wäre. Zur Erklärung dieser Beobachtungen muss angenommen werden, dass beim Wechsel des Lösungsmittels diese Substanzen einer Veränderung unterworfen sind, die ihre Löschfähigkeit, wenn auch nur wenig, so doch merkbar herabsetzt.

Tabelle 2.

Löscher	Halbwertkonzentration	
	in $C_2H_5 \cdot OH$	in H_2O
Phenol	0·098	0·071
Thymol	0·086	—
Hydrochinon	0·076*	0·042*
o-Kresol	0·070	0·039
Resorcin	0·068	0·031
Anilin	0·055	—
Brenzcatechin	0·052	0·049 (!)
Pyrogallol	0·050*	0·037* (!)
α-Naphthol	0·042	—

Diese Versuche zeigen aber auch noch, dass die Reihenfolge in welche die Löscher ihrer Wirkung nach geordnet sind, beim Chininsulfat eine andere ist als beim Pinakryptolgelb. Für den Löschprozess ist also, scheinbar für jede Stoffkombination in ganz individueller Weise, auch die Eigenart der fluorescierenden Substanz massgebend. Sehr deutlich ist dies zu beobachten beim Vergleich der Zahlenwerte

der Tabelle 3, aus welcher die löschende Wirkung derselben Substanzen der Natriumnaphthionat-, Fluorenon- und Äsculinfluorescenz gegenüber zu entnehmen ist. Als charakteristisches Beispiel für das individuelle Verhalten sei hervorgehoben, dass z. B. Phenol die Fluorescenz

Tabelle 3.

Löscher	Fluorescierende Substanz; Halbwertkonzentration		
	Natriumnaphthionat in Wasser	Fluorenon in Benzol	Äsculin in Äthylalkohol
Phenol	≫ 0·60	0·010	> 0·400[1]
o-Kresol	> 1·0	0·022	2·030
Thymol	—	0·025	0·800
Hydrochinon	0·041*	—	0·130
Resorcin	2·900	0·013	0·505
Brenzcatechin	0·200	0·013	0·188
Pyrogallol	0·082*	—	0·108
α-Naphthol	—	0·018	0·081
Anilin	—	0·014	0·225

des Chininsulfates und Pinakryptolgelbs von allen untersuchten Löschern am schwächsten auslöscht, bei der Auslöschung der Fluorenonfluorescenz aber als stärkster Löscher fungiert. Resorcin löscht die Fluorescenz des Chininsulfates und Fluorenons vollkommen im gleichen Masse als Brenzcatechin, beim Pinakryptolgelb und Äsculin sind schon Unterschiede vorhanden und beim Natriumnaphthionat ist die Halbwertkonzentration des Resorcins zehnmal grösser als die des Brenzcatechins. Solche Beispiele für das individuelle Verhalten der Stoffkombinationen beim Löschprozess können aus den Tabellen noch mehrere entnommen werden. Als Ergebnis möchten wir daher feststellen, dass der bei Benutzung einer oder mehrerer fluorescierenden Substanzen erhaltene Wert für das Löschvermögen eines Löschers prinzipiell nicht als eine für denselben charakteristische Konstante betrachtet werden kann, sondern weitgehend von der Eigenart der verwendeten fluorescierenden Substanz abhängig ist.

Bei der Interpretierung der Theorie der Stösse zweiter Art als Ursache der Fluorescenzauslöschung, wie sie von S. I. Wawilow und Mitarbeiter[2]) gegeben wurde, kommt der Abhängigkeit des Aus-

[1]) Es sind sekundäre Einflüsse zu beobachten. [2]) S. I. Wawilow, Z. Physik 53, 665. 1929. J. M. Frank und S. I. Wawilow, Z. Physik **69**, 100. 1931.

druckes $\frac{L_0}{L}$ von der Löscherkonzentration c — wo L_0 und L die Lichtsummen ohne Löscherzusatz bzw. bei der Löscherkonzentration c sind — eine besondere Bedeutung zu. In der Auslöschungsformel

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega N c}\left[1 + \frac{\tau_0 N c \varkappa \Theta z (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3 \eta \sigma_1 \sigma_2}\right] \qquad (1)$$

ist N die Zahl der löschenden Moleküle in 1 g der Substanz und c die Konzentration in Gramm/Kubikzentimeter, ω aber die Wirkungssphäre der Stösse zweiter Art. Ist Nc klein, so wird

$$\frac{L_0}{L} \simeq 1 + \frac{\tau_0 N c \varkappa \Theta z (\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3 \eta \sigma_1 \sigma_2} + \omega N c, \qquad (2)$$

d. h. $\frac{L_0}{L}$ bei kleiner Löscherkonzentration linear von derselben abhängig. Betrachtet man aber diese Abhängigkeit in einem konstanten Konzentrationsintervall der Löschsubstanz bei verschiedenen fluorescierenden Verbindungen, so ist leicht einzusehen, dass ein linearer Verlauf für das Vorhandensein kleiner Wirkungssphären, ein exponentieller Anstieg jedoch für eine grosse Wirkungssphäre der fluorescierenden Substanz spricht. Denn die Formel (2) kann bei grosser Löscherkonzentration nur anwendbar sein, wenn ω genügend klein ist. Wir haben für jede Auslöschungskurve dieser Arbeit die Abhängigkeit $\frac{L_0}{L}$ von c berechnet und bei der Auslöschung der Fluorescenz des Natriumnaphthionats, Fluorenons und Äsculins durchwegs für alle Löscher einen linearen Verlauf gefunden, während beim Chininsulfat und Pinakryptolgelb wieder für alle Löscher ein exponentieller Anstieg erhalten wurde. Einige Beispiele dieser Kurven zeigen die Fig. 1, 2 und 3. Ausnahmen bilden — bei über 40 Messreihen — nur die Stoffkombinationen Natriumnaphthionat + Resorcin und Äsculin + Thymol, bei denen exponentieller Anstieg zu beobachten ist. Mit Rücksicht auf die extrem grossen Löscherkonzentrationen, welche bei diesen Kombinationen benutzt wurden (maximal 3·0 Mol/Liter und 1·5 Mol/Liter), können aber diese Beobachtungen auf sekundäre Einflüsse zurückgeführt werden. Es ergibt sich daher ganz allgemein, dass bei der Auslöschung der Fluorescenz die Dimensionen der Wirkungssphäre der Grössenordnung nach unabhängig sind von der Eigenart der benutzten Löschsubstanz. Weiterhin wurden bei den hier speziell untersuchten Stoffkombinationen kleine Wirkungssphären für Natriumnaphthionat, Fluorenon und Äsculin, dagegen grosse Wirkungssphären für Chininsulfat und Pinakryptolgelb erhalten.

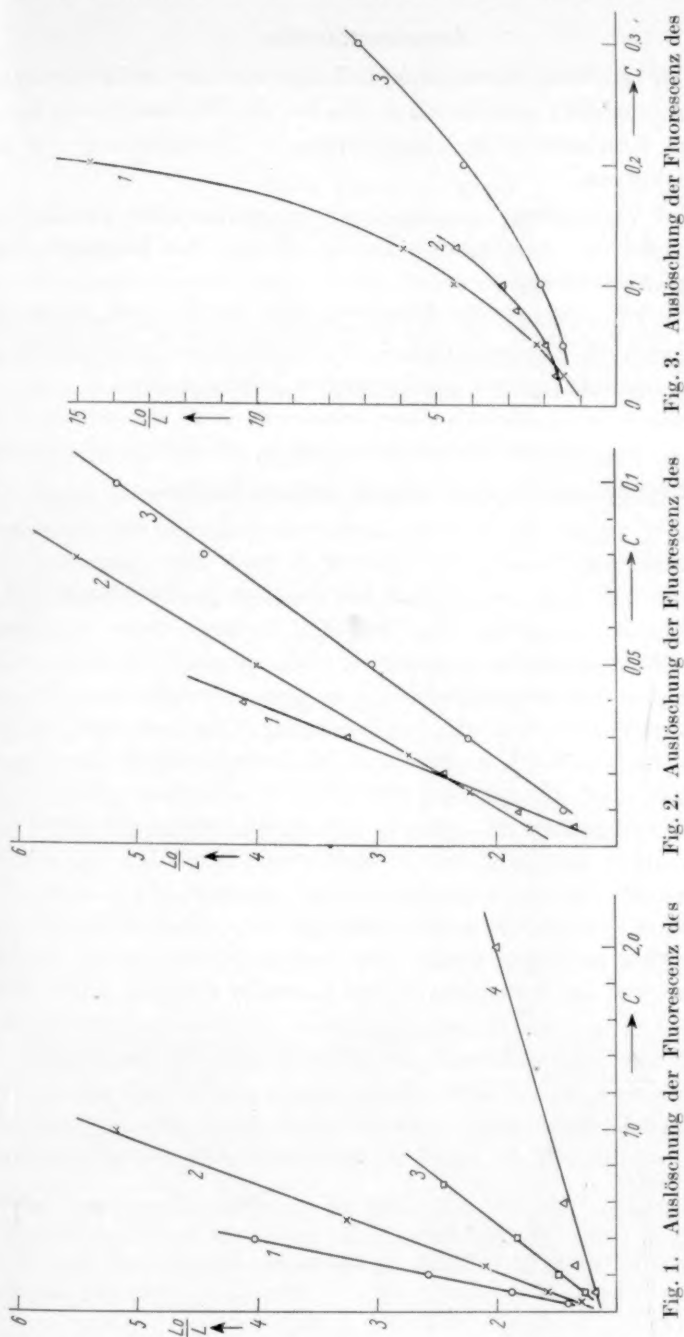


Fig. 1. Auslöschung der Fluorescenz des Äsculins durch Pyrogallol (1), Anilin (2), Resorcin (3) und o-Kresol (4).

Fig. 2. Auslöschung der Fluorescenz des Fluorenons durch Brenzcatechin (1), Phenol (2) und Thymol (3).

Fig. 3. Auslöschung der Fluorescenz des Pinakryptolgelbes durch α-Naphthol (1), Brenzcatechin (2) und Thymol (3).

Zusammenfassung.

1. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Auslöschung der Fluorescenz besteht gewöhnlich in einer — der Richtung nach für verschiedene Löschsubstanzen identischen — Verschiebung der Auslöschungskurven.

2. Bei Verwendung verschiedener fluorescierender Verbindungen ist der Grad der Auslöschung individuell von der benutzten Stoffkombination abhängig.

3. Die Dimensionen der Wirkungssphäre werden grössenordnungsmässig durch die Eigenschaften der fluorescierenden Substanz bedingt und sind unabhängig von der benutzten Löschsubstanz.

Herrn Prof. Dr. J. Plotnikow möchten wir für die Bereitstellung der Institutsmittel für diese Arbeit bestens danken.

Über Verfestigungserscheinungen an gepressten Metallpulvern.

Von

W. Trzebiatowski.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 33.)

Metallpulver werden unter hohen Pressdruck geformt und die Verfestigungseffekte durch Dichte- und Härtebestimmungen, sowie röntgenographische Strukturanalyse in ihren Einzelheiten untersucht. Es ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede im Vergleich zu den Verfestigungserscheinungen an massiven Metallen. Bei den Kupfer- und Goldpresslingen werden Härten von 180 bzw. 145 Br.E. erreicht. Versuchsergebnisse über die Erholungs- und Rekristallisationsprozesse solcher Presslinge werden angeführt und diskutiert.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten feste Metallphasen zu realisieren, zeichnet sich besonders eine aus. Es ist der Weg, welcher zur Erzeugung der nach F. Sauerwald[1]) benannten synthetischen Metallkörpern führt, dadurch gekennzeichnet, dass die sonst bei Erstarrungs- und Abscheidungsvorgängen geltenden Kristallisationsgesetze von G. Tammann nicht in Anwendung kommen. Wie bekannt, neigen gerade Metalle wenig zu Unterkühlungserscheinungen, so dass extrem feinkristalline Metallphasen auf diese Art nicht zu erhalten sind, wenn von thermodynamisch instabilen z. B. Martensit abgesehen wird. Als synthetische Metallkörper können nun feste Metallphasen sehr hoher Dispersität hergestellt werden. Es werden nämlich Metallpulver, die auf chemischen Wege in fast beliebigen Zerteilungsgrade gewonnen werden können, unter Hochdruck in einer Matrize geformt und eventuell durch nachfolgendes Glühen stabilisiert. Solche Metallkörper, die aus äusserst kleinen Kristalliten aufgebaut werden können, bieten auch weiteres Interesse vom Standpunkt der Erforschung des Kristallaufbaues und der Verfestigungsvorgänge.

Experimentelle und theoretische Betrachtungen über das Wesen der bei der Herstellung synthetischer Metallkörper sich abspielender Prozesse, wurden von F. Sauerwald und Mitarbeitern[2]) vorgenommen. Sie betreffen besonders die Frage, ob Metallpulver, die durch

[1]) F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde. Berlin, Julius Springer 1929.
[2]) F. Sauerwald und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **122**, 277. 1922. Z. Elektrochem. **29**, 79. 1923; **30**, 175. 1924; **31**, 15 und 18. 1925; **38**, 33. 1932. Z. Metallk. **16**, 41. 1924; **20**, 227. 1928; **21**, 22. 1929.

Ausüben eines Pressdruckes zu einem mehr oder weniger losen Kristallitenkonglomerat verbunden worden sind, dabei einer Verfestigung unterliegen, die beim folgenden Ausglühen eine Rekristallisation bedingt, oder ob Verfestigungs- und Rekristallisationserscheinungen keine Rolle spielen und das beim Erhitzen der Proben erfolgende Kornwachstum nur eine Sammelkristallisation darstellt. Die vorliegenden Versuche sollen nun zur Klärung dieser Angelegenheiten neues Beweismaterial verschaffen.

Versuchsanordnung.

Kupfer- und Goldpulver hoher Dispersität ($\leq 2\mu$, *Cu*-Gehalt elektrolytisch bestimmt $= 99{\cdot}92\%$; Berzelius-Probe des *Au*-Pulvers negativ) wurden auf die in der folgenden Abhandlung dargestellten

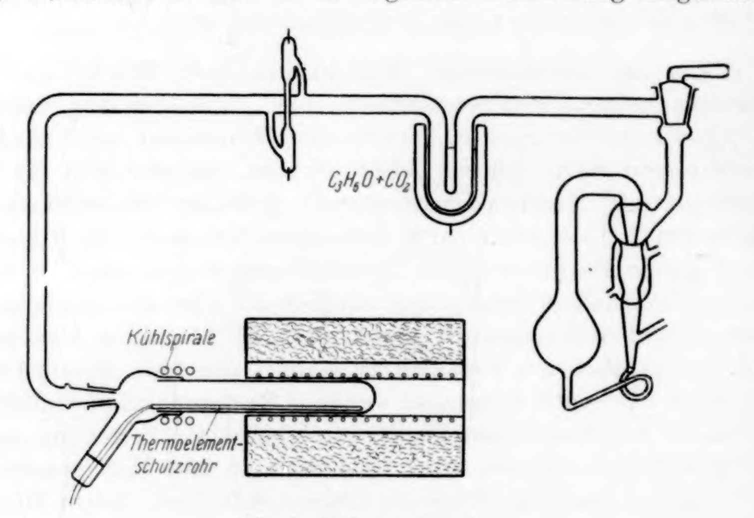


Fig. 1. Vakuumofenanlage.

Weise gewonnen und in einer Stahlmatrize unter einer hydraulischen Presse (Bauart Amsler-Schaffhausen) mit Pendelmanometer langsam auf den gewünschten Druck gebracht und darunter 1 Minute lang gehalten. Das genaue Einhalten dieser Bedingungen ist für die Reproduzierbarkeit der Versuchsdaten von Wichtigkeit. Das Ausglühen der fertigen Proben erfolgte in einem Vakuumofen (Fig. 1). Das mit einem *Pt*—*Pt-Ro*-Thermoelement versehene Glührohr aus Pythagorasmasse, kann in einem elektrischen *Pt*-Draht-Widerstandsofen geschoben werden. Durch Schliff ist es mit dem Glasrohr verbunden, welches

ein angeschmolzenes, durch Hochspannungs-Transformator betriebenes, Entladungsrohr besitzt und weiter durch eine Quecksilberfalle (Aceton-Kohlensäureschnee) und Vakuumhahn mit der zweistufigen Diffusionspumpe in Verbindung steht. Das Vorvakuum besorgt eine PFEIFFERsche Kapselpumpe. Durch Ausmessung mittels MAC LEODschen Manometers, wurde der Druck bei welcher das Entladungsrohr aufhört zu leuchten, zu etwa 10^{-4} mm bestimmt. Zu mindestens wurde solch ein Vakuum dauernd während des Ausglühens der Proben aufrecht erhalten. Ein Spektroskop ermöglichte die Art der Gase im Entladungsrohre zu identifizieren. Die Anheizperiode dauerte bis zu einer $^1/_2$ Stunde und wurde zur Glühdauer, die 1 Stunde betrug, nicht angerechnet. Die Abkühlung erfolgte einfach durch Wegschieben des Ofens. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 10°$.

Die röntgenographische Strukturanalyse wurde mittels DEBYE-SCHERRER- und Faserdiagrammen an den Kupferproben durchgeführt. Es kam eine Mediaröhre bei jenen mit *Cu*-, bei diesen mit *Mo*-Antikathode in Anwendung. Die β-Strahlung der *Mo*-Kathode wurde durch *Zr*-Filter beseitigt. Zu den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen diente eine Präzisionskamera von WEVER ($r = 28{\cdot}6$ mm). Der Abstand Probefilm bei Aufnahme der Faserdiagramme betrug 30 mm. Im letzten Falle wurde der Film selbst noch durch eine 0·2 mm dicke *Al*-Folie vor der Sekundärstrahlung geschützt. Die Röhrenbelastung betrug bei Anwendung der Kupferstrahlung 40 kV und 18 mA, bei der Molybdänstrahlung 50 kV und 12 mA. Die Belichtungsdauer betrug bis zu $2^1/_2$ Stunden. Es kamen Spezialfilme von Kodak in Anwendung. Das ungepresste Metallpulver wurde lose in ein feines Kollodiumröhrchen eingetragen, oder für Zwecke der Faserdiagramme mit flüssigem Kollodium vermengt und zu einem Film verfestigt. Aus den Presslingen wurden für die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen senkrecht zur Pressrichtung 1 cm lange, bis 1 mm dicke Stäbchen, für die Faserdiagramme 0·5 mm dicke Plättchen, deren Richtung angegeben ist, ausgearbeitet. Die Plättchen wurden noch mit Salpetersäure bis auf etwa 0·1 mm abgeätzt und senkrecht zur Ebene durchleuchtet.

An den Metallproben wurden weiter Härte- und Dichtebestimmungen vorgenommen. Es kam die BRINELLsche Kugeldruckprobe in Anwendung. Und zwar betrug wegen Kleinheit der Proben die Belastung 12·5 bzw. 5·0 kg, der Kugeldurchmesser 0·98 mm, also $P = 13$ bzw. $5{\cdot}2\, D^2$, bei $^1/_2$ Minute Belastungsdauer. Die Härtezahlen dürften also eher etwas zu niedrig ausfallen, als die den normalen Belastungen

von $P = 10$ oder $5\,D^2$ entsprechenden Werten. Der Kugelabdruck, auf polierter Oberfläche erzeugt, wurde unter dem Mikroskop ausgemessen. Ein Teilstrich der Skala betrug ungefähr 0·005 mm.

Die Dichtebestimmungen erfolgten pyknometrisch unter Quecksilber. Ein Amalgamieren wurde durch Einfetten verhindert.

Versuchsergebnisse.

Die Härteziffern der unter steigendem Druck hergestellten Kupfer- und Goldpresslinge gibt Fig. 2 wieder. Wie daraus ersichtlich, erfolgt die Härtezunahme nach einer gegen die höhere Pressdrücke langsamer

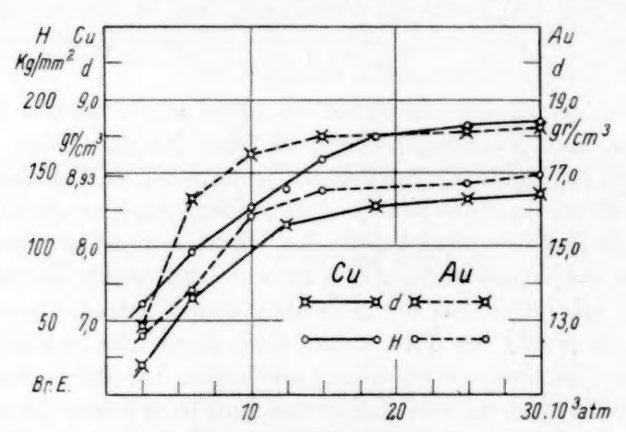


Fig. 2. Härte- und Dichteverlauf der unter steigendem Pressdruck hergestellten Kupfer- und Goldkörper.

ansteigenden Kurve. Die Dichteänderungen kommen schneller bei Druckerhöhung zum Stillstand und 97% Raumerfüllung stellt bei Kupfer die bei $30 \cdot 10^3$ Atm. Pressdruck erreichte Grenze dar. Die Härtezunahme von $15 \cdot 10^3$ Atm. an erfolgt weiter und merklich, trotzdem die Dichteänderungen nur noch schwächer ausgeprägt sind. Wesentlich und auffallend ist aber die Härtezunahme, bei *Cu* bis zu 180 Brinell-Einheiten (Br.E.), bei *Au* bis zu 145 Br.E. Auch erfahren diese Härtezunahme nicht nur die oberflächlichen dem Pressstempel am nächsten liegenden Partien, sondern der ganze Querschnitt der Probe. Dies wurde durch besondere Härtebestimmungen an einem Pressling, welcher je 1 mm abgeschliffen wurde, sichergestellt. Diese bei reinem *Cu* und *Au* bisher nicht angetroffene Härtewerte, drängen die Vermutung einer starken Kaltverformung auf. Sie wird durch die

röntgenographische Strukturanalyse auch bestätigt. Vergleicht man die DEBYE-SCHERRER-Diagramme des unbehandelten *Cu*-Pulvers (siehe Fig. 5a), mit der Aufnahme des unter 30·10³ Atm. erzeugten Press-

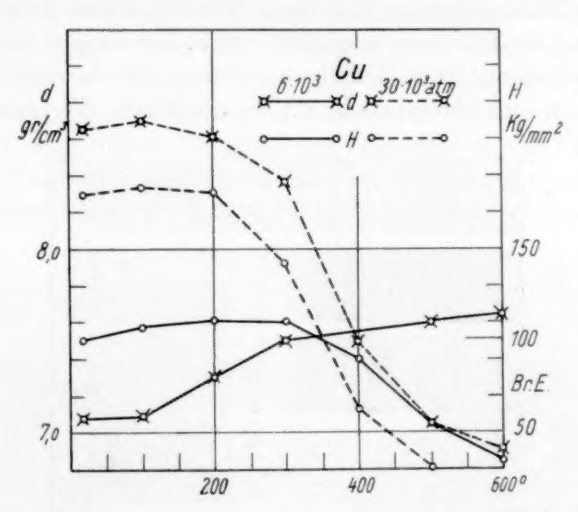


Fig. 3. Härte- und Dichteverlauf des Kupferpresslings bei steigender Glühtemperatur.

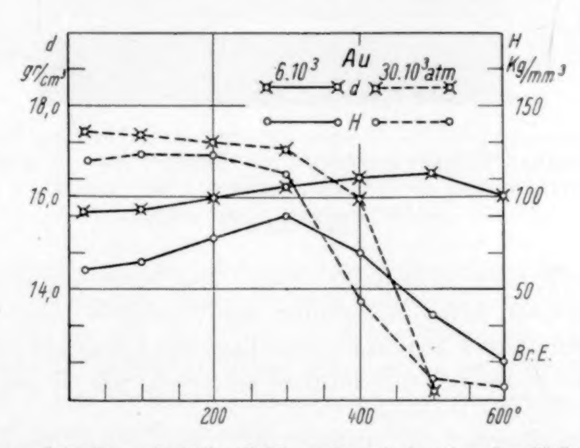


Fig. 4. Härte- und Dichteverlauf des Goldpresslings bei steigender Glühtemperatur.

lings (Fig. 5b), so findet man alle eine Verfestigung regulärer Metalle begleitende Merkmale, wie Verschwinden der VAN ARKELschen Aufspaltung, Verbreiterung der Interferenzlinien und Zunahme der diffusen

Streustrahlung[1]). Schwächer, aber auch noch deutlich sind diese Kennzeichen bei der unter $6 \cdot 10^3$ Atm. hergestellten *Cu*-Probe ausgeprägt. Diese Umstände werden weiter durch das Verhalten der Proben bei steigender Glühtemperatur bestätigt. Wie Fig. 3 und 4 dies erkennen lässt, nimmt die Härte der geglühten Proben anfangs schwach zu, um von 200° an einen jähen Abfall anzuzeigen. Die bei 500° geglühten *Cu*-Proben zeigen bereits 40 Br.E., die der Härte des normalen, aus-

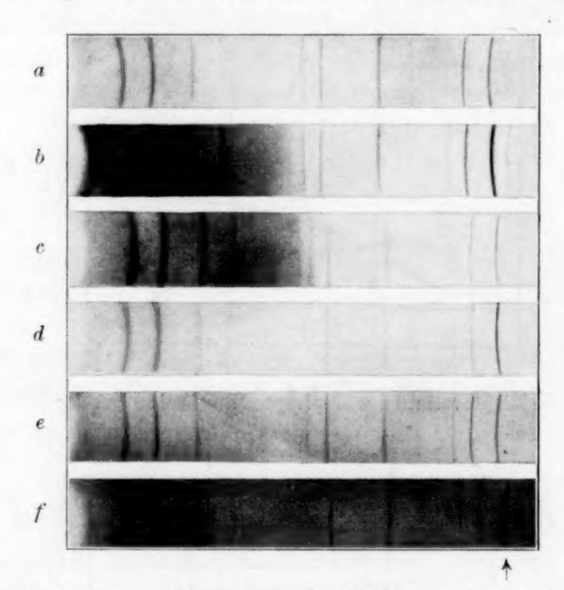


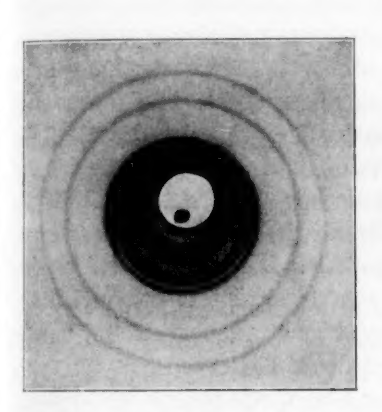
Fig. 5. Debye-Scherrer-Diagramme der Kupferproben. *a* Ausgangsmaterial (Kupferpulver), *b* unter $30 \cdot 10^3$ Atm. gepresst, *c* 200° geglüht, *d* 300° geglüht, *e* 400° geglüht, *f* 500° geglüht.

geglühten Kupfers sehr nahe steht. Die Faserdiagramme (Fig. 6) deuten indessen keine Anhäufung der Kristallite längs bestimmter kristallographischer Achsen an. Die Lage der Kristallite im Presslinge ist dieselbe statistisch ungeordnete geblieben, wie sie im Haufwerke des losen Pulvers bestand.

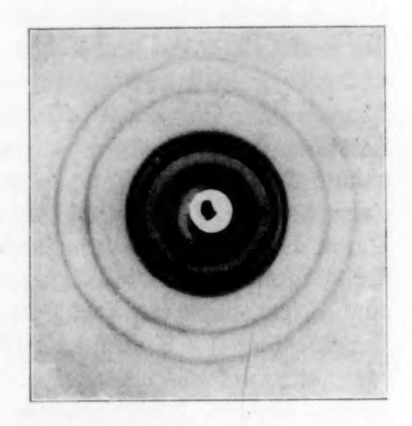
Das Verhalten der Dichte beim Glühen der Presslinge zeigt (Fig. 3 und 4) zwischen den schwach und stark gepressten Pulvern bemerkenswerte Unterschiede und steht, wie dies noch näher erörtert

[1]) Anmerkung während der Korrektur: Diese Einzelheiten sind in den Druckabzügen leider kaum zu unterscheiden.

wird im engen Zusammenhang mit der Abgabe sorbierter Gasmengen. Schliesst man nach Evakuieren der Apparatur den Vakuumhahn und erhöht langsam die Temperatur des Ofens, so beobachtet man bei den schwach gepressten Körpern bereits bei niedrigerer Temperatur (unter 100°) ein Rückgang des Vakuums. Denselben Verlauf zeigen bei höherer Temperatur die hochgepressten Körper. Nach erneutem Evakuieren und weiterer Temperatursteigerung wiederholt sich dieser Vorgang und erreicht in der Gegend von 400° sein Maximum. In den abgegebenen Gasmengen wurden im Entladungsrohre Wasserstofflinien und Stickstoffbanden nachgewiesen.



a



b

Fig. 6. Faserdiagramme (verkleinert) eines unter $30 \cdot 10^3$ Atm. hergestellten Kupferpresslinges. *a* ⊥ zur Pressrichtung, *b* ∥ zur Pressrichtung durchleuchtet.

Diskussion.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass Verfestigungs- und Rekristallisationseffekte bei der Herstellung synthetischer Metallkörper wie dies schon in Kürze mitgeteilt wurde[1]) eine entscheidende Rolle spielen. Diese Feststellung ist insofern von Bedeutung, als diesen Umständen bisher nur wenig Bedeutung geschenkt wurde. F. SAUERWALD[2]) vertrat in seinen früheren Abhandlungen stets den Standpunkt, dass nur Adhäsionseffekte und die bei etwa $^2/_3$ absoluter Schmelztemperatur einsetzende Sammelkristallisation für den Zusammenhang und die Korngrösseänderungen verantwortlich seien.

---

[1]) W. TRZEBIATOWSKI, Naturw. **21**, 205. 1933. [2]) F. SAUERWALD, loc. cit.

In einer der letzten Abhandlungen[1]) wurde nun auch auf die Möglichkeit einer oberflächlichen Kaltverformung der den Pressstempel berührenden Stirnfläche der Probe hingewiesen, aber ein Kornwachstum des synthetischen Kupfers weiter unter 720° nicht zugelassen. Auch wurde die Vermutung ausgesprochen, dass die Beseitigung der letzten Oxydreste für den Abfall der Härte beim Ausglühen der stark gepressten Proben verantwortlich sein könnte. Das Fehlen der VAN ARKELschen Aufspaltung konnte Verfestigungseffekte auch nicht beweisen.

Betrachtet man die durch Verfestigung im Röntgendiagramm hervorgebrachten Änderungen, so darf nicht unbemerkt bleiben, dass sie je nach der Verformungsart bei verschiedenen Metallen nicht einheitlich ausfallen[2]). Sie sind Folgen der Gitterparameteränderungen, wie auch der eigentlichen Gitterstörungen, die auf einer Verrückung der Atome in der Gegend der Gleitebenen aus ihrer Normallage beruhen. Letzterer die Phasenbeziehungen störender Umstand ist für die Zunahme der Streustrahlung verantwortlich[3]) und kann als Anzeichen einer für die Verfestigung charakteristischer Gitterstörung gelten. Durch dieses deutlich auftretende Merkmal wird die Kaltverformung der synthetischen Metallkörper sichergestellt. Die Verbreiterung wie auch Schwächung der hochindizierten Interferenzlinien, die auch zur Verwaschung des K_α-Dubletts führt und hier stark hervortritt, kann schon durch elastisch gezogene oder gedrückte Gitterbereiche hervorgerufen werden. Eine Verbreiterung der Linien wie sie infolge kleiner Kristallite ($< 0.1\ \mu$) zustande kommt, wird bei der die Verfestigung begleitender Kristallitenunterteilung, nicht angenommen[4]).

Die aufgenommenen Faserdiagramme verneinen nun die Ausbildung irgendwelcher Texturen. Zu Erwarten wäre eine Stauchtextur, mit der für flächenzentrierte Metalle charakteristischen Parallellage der [110]-Richtung zur Druckachse[5]). Das Fehlen derselben weist darauf hin, dass bei der Eigenartigkeit der Verformung von in Matrizen gepresster Metallpulver, das Material nicht oder zu wenig Gelegenheit hat wirklich zu „fliessen", da die Matrizenwand das Ausfliessen senkrecht zur Pressrichtung verhindert, und das Metallpulver mehr unter allseitigem Pressdruck steht. Eine Rekristallisationstextur wird in-

---

[1]) F. SAUERWALD und ST. KUBIK, Z. Elektrochem. **38**, 33. 1932. Vgl. auch F. SAUERWALD, Naturw. **21**, 467. 1933. [2]) U. DEHLINGER, Z. Krist. **65**, 615. 1929. [3]) HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Physik **61**, 435. 1930. [4]) U. DEHLINGER, loc. cit. W. A. WOOD, Phil. Mag. **15**, 553. 1933. [5]) G. SACHS und E. SCHIEBOLD, Naturw. **13**, 964. 1925.

folgedessen auch nicht beobachtet. Die synthetischen Metallkörper würden also in dieser Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen, da starker Verfestigung sonst stets eine Umorientierung der Kristallite folgt.

Die Merkmale der Kaltverformung im Röntgendiagramm verschwinden nun bei steigender Glühtemperatur. Die Verbreiterung der Interferenzlinien und die Intensität der diffusen Streustrahlung nehmen von etwa 200° an kontinuierlich ab. Bei 400° ist auch die VAN ARKELsche Aufspaltung erfolgt, ein Anzeichen dafür, dass das Gitter von allen inneren Spannungen frei geworden ist. Die ersten schwachen Anzeichen einer Kornneubildung, die nadelstichförmigen Schwärzungspunkte sind bei 400° zu erkennen. Bei 500° werden sie deutlicher. (In Fig. 5f durch Pfeile angedeutet.) Der Erholung folgt die eigentliche Rekristallisation. Im Schliffbilde sind diese Merkmale noch schwer wahrzunehmen. Zusammenfassend darf also an Hand des angeführten Versuchsmaterials festgestellt werden, dass Metallpulver unter der Einwirkung höherer Pressdrucke gewiss einer Verfestigung unterliegen und, dass der beim Glühen synthetischer Metallkörper erfolgende Härteabfall auf Entfestigungsvorgängen beruht.

Als Besonderheit kann nun weiter die hohe Härte der *Cu*- und *Au*-Presslinge angeführt werden. So dürfte die höchste bisher durch Kaltverformung erreichte Härte von reinem Kupfer, 130 Br.E. betragen. Sie wurde von H. MOORE[1]) erhalten und entspricht einem 99·6 %igen Verformungsgrade. Entsprechende Werte für *Au* sind nicht bekannt. Nun lässt sich der Verformungsgrad in den hier angeführten Versuchen nicht ohne weiteres feststellen. Aus den Röntgendiagrammen gefolgert, ist er gewiss hoch. Ob dieser aussergewöhnliche Härteanstieg nur auf reine Verfestigungserscheinungen zurückzuführen ist, oder ob auch, und in welchem Masse die Feinkörnigkeit der Probe im Sinne der Gleitstörungshypothese[2]) dabei eine Rolle spielt, kann zur Zeit kaum entschieden werden. Doch beträgt der Härteabfall in einem ziemlich engen und tiefen Temperaturintervall über 100 Br.E., wo nur höchst schwaches Kornwachstum nachgewiesen werden kann. Es erfolgt zwar auch eine Dichteabnahme, doch beweist der Härte- und Dichteverlauf des *Cu*-Presslings von $6 \cdot 10^3$ Atm. Herstellungsdruck, dass die Dichteänderungen für den Härteverlauf nicht

[1]) H. MOORE, J. Inst. Met. **32**, 407. 1924. [2]) K. HONDA, Metallwirtsch. 8, 985. 1929.

allein massgebend sind. Die von H. MOORE[1]) aufgenommene Härtekurve zeigt von 97% Verformungsgrad einen weiteren steilen Anstieg an. Dies könnte auf den entscheidenden Einfluss der Verfestigung hinweisen. Es bestehen aber noch weitere Möglichkeiten. In diesen Versuchen wurden viel feines Metallpulver benutzt, als sie sonst bei den Versuchen von F. SAUERWALD zur Anwendung kamen. Die Kristallitengrösse, die um 1 μ und darunter schwankte, ist von denselben Ausmassen, wie die von A. GOETZ[2]) bei Wismut vorgefundene Grösse der Primärkristalle, aus welchen sich die Blockstruktur des Makrokristalles zusammensetzt. Es ist also nicht ausgeschlossen, dass die Verfestigung solcher dem Idealkristall schon näherliegenden metallischen Bausteine Besonderheiten aufweisen kann. Wie bereits erwähnt, wird die Dicke der Gleitlamellenpakete, in welches ein Kristall bei seiner Verfestigung zerfällt, unterhalb 10^{-3}, aber oberhalb 10^{-4} mm angenommen[3]), also Grössenordnungen, die mit der Gesamtgrösse der verwandten Pulverpartikelchen vergleichbar sind. Es darf also angenommen werden, dass eine kritische Grösse der Kristallite besteht, nach deren Unterschreitung sich den Gleitvorgängen Schwierigkeiten entgegensetzen werden, so dass ihre Härte gesteigert wird. (Entsprechende, auf Benutzung noch kleinerer, nämlich submikroskopischer, kolloider Goldkristallite beruhender Versuche sind eingeleitet worden.) Ein Metallpulver, dessen Kristallitengrösse unterhalb der oben erwähnten Gleitlamellendimension liegt, vermag vielleicht auch unter dem hohen allseitigen Pressdruck, einer Verbiegung sowie Gitterstörungen an den äusseren Begrenzungsflächen seiner Kristallite erleiden, wie sie sonst nur den Gleitflächen am nächsten liegenden Bereichen zu eigen sind. Solch ein Verhalten stände auch im Einklang mit der bekannten „Lockerstellen"-Hypothese von A. SMEKAL, welcher eine ideale Gitterfestigkeit, ein Fehlen also des Gleitvermögens von amikroskopisch kleinen Kristalliten fordert[4]). Es darf nun weiter nicht vergessen werden, dass diese hohe Härte anzeigende Presslinge noch einige Prozente seines Volumens Hohlräume besitzen, die ihre eigentlichen Härten herabsetzen. Eine weitere Drucksteigerung zweeks ihrer Beseitigung scheint aber wegen des Versagens jedes Materiales aussichtslos. Bedeutet schon die Anwendung von $30 \cdot 10^3$

---

[1]) H. MOORE, loc. cit. [2]) A. GOETZ, Proc. Nat. Acad. Sc. **16**, 99. 1930. [3]) U. DEHLINGER, Erg. exakt. Naturw. **10**, 376. 1931. [4]) A. SMEKAL, Z. techn. Phys. **7**, 535. 1926.

gegenüber den üblichen $5 \cdot 10^3$ Atm. einen Rückgang der Hohlräume von 20 auf 3%.

Endlich sei auch nicht die Möglichkeit ausser acht gelassen, dass die vom Metall in fester Lösung aufgenommenen Gasmengen eine Härtesteigerung bedingen können. Sollte aber dies wirklich einen bedeutsameren Einfluss ausüben, so müsste dieser Effekt bei den Goldproben völlig versagen. Die Herstellungsweise des Goldstaubes (Reduktion wässeriger Lösungen) schliesst in fester Lösung sich befindende Gasmengen aus. Trotzdem erreicht die Härte der Goldpresslinge 145 Br.E., gegen 20 Br.E. des ausgeglühten Goldes. Dies bedeutet 7fache Steigerung der Härte, gegenüber einer 5fachen beim Kupfer.

Was die Dichteänderungen anbetrifft, so sind dieselben durch zwei Faktoren beeinflusst. Dem eigentlichen Sinterungs-, also die Dichte steigernden Prozess, setzen sich sekundäre Vorgänge entgegen. Die grosse spezifische Oberfläche der an Wasserstoff gesättigten Kupferkristallite, oder einen Wasserfilm tragender Goldpartikelchen, wird durch Temperatursteigerung in ihrem Gleichgewichte gestört, es erfolgt die beim Erhitzen festgestellte Gasabgabe. Finden nun die freiwerdenden Gas- oder Wasserdampfmengen einen leichten Weg nach aussen, wie dies besonders bei den schwachgepressten Proben der Fall ist, so erfolgt eine Zusammensinterung. Sind aber die Diffusionsmöglichkeiten längs den Korngrenzen bei den hochgepressten Proben nicht so günstig gestaltet, so erfolgt ein Aufblähen der Probe, die Dichte sinkt. Erhitzungsgeschwindigkeit und -dauer beeinflussen deshalb stark die Dichte. Die durch Kaltbearbeitung selbst hervorgebrachten Dichteänderungen[1]) können bei diesen Vorgängen kaum ins Gewicht fallen.

Obige Darlegungen mögen einen weiteren Beitrag zur Kenntnis dieser interessanten Körperklasse der synthetischen Metallkörper bieten. Es erscheint nicht aussichtslos, an ihnen einige Eigenschaften, besonders der kleinen, an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit liegender Kristallite zu studieren.

Zusammenfassung.

Es wurden Kupfer- und Goldpulver hoher Dispersität, einem Pressdruck bis zu $30 \cdot 10^3$ Atm. unterworfen.

Es ergab sich, dass die dabei entstandenen Presslinge eine bedeutende Verfestigung aufweisen. Ihre Kennzeichen im Röntgendiagramm,

[1]) M. MASIMA und G. SACHS, Z. Physik **54**, 666. 1929.

wie Verbreiterung der Interferenzlinien und Zunahme der Streustrahlung, wurden festgestellt, die Ausbildung einer Textur aber nicht beobachtet. Weiter wurde der Härte- und Dichteverlauf der bei steigendem Pressdruck hergestellten und darauf geglühten Proben untersucht. Es wurden dabei Härtewerte erreicht, wie sie auch bei den höchst verformten Metallen bisher nicht angetroffen wurden. Dies wird auf hohe Verfestigung und das besonders feinkristalline Gefüge der Presslinge zurückgeführt. Auf andere Deutungsmöglichkeiten wird hingewiesen. Beim Glühen erleiden die unter den augewandten Pressdrücken hergestellten synthetischen Metallkörper einen Härteabfall, der auf Erholungs- und Rekristallisationsprozessen beruht.

Das je nach dem Herstellungsdruck leicht oder schwer erfolgende Abdiffundieren der durch die Metallpulver sorbierten Gasmengen und die erfolgenden Sinterungsprozesse, bestimmen die beim Glühen der synthetischen Metallkörper einsetzenden Dichteänderungen.

Die röntgenographischen Strukturaufnahmen wurden in dem Metallographischen Institut der Bergakademie in Krakau ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Łoskiewicz, dem Leiter des Institutes, und Herrn Dipl.-Ing. J. Guszlbauer bin ich für freundlichen Rat und Hilfe zum besten Dank verpflichtet.

Eine entsprechende Goldmenge ist mir leihweise von der Staatlichen Münz- und Scheideanstalt gütigst zur Verfügung gestellt worden.

Die Benutzungsmöglichkeit der hydraulischen Presse verdanke ich der Mechanischen Versuchsanstalt an der hiesigen Technischen Hochschule.

Lwów (Lemberg), Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Juli 1933.

Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit synthetischer Metallkörper.

Von

W. Trzebiatowski.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 33.)

Aus Metallpulvern unter Hochdruck hergestellte Presslinge zeigen im Vergleich zu den massiven Metallen auch im elektrischen Leitvermögen eine Reihe von Anomalien auf. An Hand der bisher unbekannten elektrischen Widerstandstemperatur sowie auch Dilatationskurven, die an *Cu*- und *Au*-Presslingen aufgenommen worden sind, werden die Leitfähigkeitsänderungen solcher Körper näher erläutert und mit ihrer Herstellungsart in Beziehung gesetzt.

Presslinge, die durch Einwirkung hohen Druckes auf Metallpulver entstehen, auch als synthetische Metallkörper[1]) bezeichnet werden, weichen in ihren elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften in Vergleich zu den massiven, z. B. aus dem Schmelzfluss erstarrten Metallen, beträchtlich ab. Ihr elektrischer Widerstand ist meist um das Vielfache grösser, sein Temperaturkoeffizient in engen Grenzen oft unbestimmt, bald positiv, bald negativ. Diese Umstände sind bereits von F. Streintz, J. Koenigsberger und O. Reichenheim[2]) festgestellt worden. In letzter Zeit befassten sich R. Ryschkewitsch, Z. Specht und O. Kantorowicz[3]) mit der Bestimmung des Leitvermögens unter Druck stehender Graphit- oder Metallpulver. Das Hauptziel dieser Versuche war aber die Erforschung der Druckabhängigkeit des elektrischen Leitwiderstandes aufgeschichteter Metallpulver und auf andere Umstände wurde wenig Rücksicht genommen. Auch die von F. Sauerwald[4]) an synthetischen Metallkörpern vorgenommene Leitfähigkeitsmessungen wurden unter nicht unerheblichem Druck ausgeführt. Andererseits wurde von Zenji Nishiyama[5]) bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften des „amorphen“ Kohlenstoffes darauf hingewiesen, dass synthetischen

---

[1]) F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde. Berlin 1929, S. 18. [2]) F. Streintz, Ann. Physik (4) **3**, 1. 1900; **9**, 854. 1902; **44**, 545. 1914. J. Koenigsberger und O. Reichenheim, Physikal. Z. **7**, 570. 1906. [3]) R. Ryschkewitsch, Z. Elektrochem. **29**, 474. 1923. Z. Specht, Z. Elektrochem. **38**, 920. 1932. O. Kantorowicz, Ann. Physik (5) **12**, 1. 1932. [4]) F. Sauerwald und St. Kubik, Z. Elektrochem. **38**, 33. 1932. [5]) Z. Nishiyama, Z. Physik **71**, 606. 1931.

Metallkörpern ein ähnlicher Leitfähigkeitsmechanismus zukommt, wie es diese Abart des Kohlenstoffes zeigt. Das vorhandene Versuchsmaterial gestattet kaum einen näheren Einblick in das Wesen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Körperklasse.

Für die Beurteilung dieses Mechanismus ist aber die Kenntnis der Temperaturfunktion des elektrischen Widerstandes besonders wichtig. Es wurden deshalb Versuche angestellt, das elektrische Leitvermögen metallischer Presslinge in einem weiten Temperaturintervall zu erfassen und an Hand der auch bisher unbekannten Dilatationsvorgänge mit den einsetzenden Strukturänderungen in Einklang zu bringen.

Versuchsanordnung.

Als Versuchsmaterial kamen aus verschiedenen Gründen Kupfer und Gold in Betracht. Beide wurden auf chemischem Wege in höchster Reinheit als hochdisperse Pulver gewonnen. Die Partikelgrösse, im Schliffbilde bestimmt, schwankte zwischen 0·3 und 2 μ. Sie dürfte auch die Grösse der Primärteilchen darstellen, da weitere Unterteilung eine Verbreiterung der Interferenzlinien im DEBYE-SCHERRER-Diagramm mit sich bringen würde, was nicht nachgewiesen wurde. Das Klopfvolumen des Cu-Pulvers, welches durch thermischen Zerfall des Cu-Oxalates im Wasserstoffstrome gewonnen war, betrug bis 1 cm³ pro Gramm, dagegen war das Goldpulver stark zusammengeballt und zu Sekundärteilchen vereinigt, was eine Folge der Darstellungsweise (Reduktion von $HAuCl_4$-Lösung mit H_2O_2) ist. Die Pulver wurden in einer Matrize aus gehärteten Stahl einem Druck bis zu 30000 Atm. unterworfen, wobei man den Höchstdruck stets 1 Minute lang einwirken liess. Es resultierten Presslinge von 10 mm Durchmesser und 3 bis 5 mm Höhe, die bequem mechanisch bearbeitet werden konnten. Da der elektrische Widerstand solcher Proben extrem klein ist, bis 10^{-6} Ohm beträgt, wurden aus denselben Proben von ungefähr: $1{\cdot}5 \times 3 \times 10$ mm, senkrecht zur Pressrichtung geschnitten und in ihren Abmessungen auf 0·01 mm genau poliert. Als Messmethode kam nur die Kompensationsmethode in Betracht. Die Fassung der Probe (Fig. 1), die auch die Messstromzu- und -abführungen

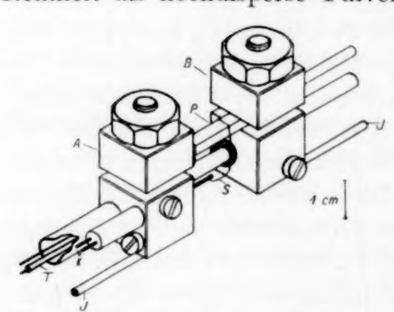


Fig. 1. Fassung des Probekörpers.

(J) besorgte, war aus Chrom—Nickellegierung hergestellt, ist zweiteilig (A und B), schlittenartig angeordnet, um den Längeänderungen der Probe während des Versuches nachzugeben. Der bewegliche Teil läuft isoliert in Quarzröhren. Die Probe (P) selbst ist mit zwei Bohrungen von 0·1 mm Durchmesser versehen. Die Spannungsleitung wird an ihr durch zwei 0·15 mm dicke, zugespitzte, in die Bohrlöcher festgeklemmte *Cu*-Drähte (S) besorgt, die weiter mit den 0·5 mm dicken Drähten (K) verschweisst sind, welche durch ein zweiteiliges Porzellanrohr nach aussen zum Kompensationsapparat führen. Das ganze liegt auf einer durch Asbest geschützten Unterlage, mit welcher es zusammen in einen 80 cm langen elektrischen Widerstandsofen eingeschoben wird. Die Kleinheit der Probe, die nur etwa 6 mm voneinander entfernten Spannungsabnehmer sind für das Verhüten schädlicher Thermokräfte von Bedeutung. Den Messstrom von 6 bis 10 A Stärke lieferte eine Hausbatterie. Er wurde an einem 0·01 norm. Ohmwiderstand bestimmt. Der Spannungsabfall an der Probe betrug mehrere 10^{-4} bis 10^{-3} Volt Der Kompensationsapparat (Land- und Seekabelwerke, Köln) von 60 Ohm Widerstand besass einen dreifachen Messbereich (1·500 bis 0·001500 Volt). Als Nullinstrument diente ein Galvanometer (Hartmann & Braun) von 6 Ohm Widerstand und $2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ A Skalenempfindlichkeit. Der Hauptfehler der Bestimmung des elektrischen Widerstandes der Probe liegt in der Ausmessung des Abstandes der die Spannungsabnahme besorgenden, in die Bohrlöcher eingeklemmten Leitungsdrähte. Er wurde mikroskopisch auf 0·03 mm genau ausgemessen. Da die Versuche aber nur auf die Feststellung des Temperaturverlaufes hinauszielen, ist dies ohne weitere Bedeutung. Alle Versuche wurden in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Die Temperatur wurde durch das geeichte Kupfer—Konstantan- (bis 400°) oder *Pt/Pt—Ro*-Thermoelement (T) festgelegt, dessen Ende in die Fassung (A) dicht an die Probe eingeführt war. Die Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit betrug 250° bis 300° pro Stunde.

Die Dilatationsversuche wurden in üblicher Weise mit dem Differentialdilatometer (Bauart CHÉVENARD) mit photographischer Aufzeichnung ausgeführt. Der Probekörper bestand immer aus zwei, an je einem Ende zugespitzten Stäbchen von 3·5 mm Durchmesser und bis 9·5 mm Länge, welche senkrecht zu der Pressrichtung aus dem Pressling ausgeschnitten wurden. Als Vergleichskörper diente ausgeglühtes Elektrolytkupfer oder Gold 1000/1000 Probe, dessen Länge stets der Gesamtlänge der Probekörper (ungefähr 19 mm) angepasst

wurde. Dass die Unterteilung des Probekörpers belanglos war, wurde in einem Blindversuch (zweiteiliger Probekörper aus Elektrolytkupfer) festgestellt.

Versuchsergebnisse.

Die Resultate der elektrischen Messungen stellen Fig. 2 und 3 dar. Wie daraus ersichtlich sind in dem Widerstandsverlauf der Proben deutlich drei bestimmte Temperaturintervalle zu unterscheiden. Bis über 100° erfolgt stets Widerstandszunahme, dann bis zu 300° Abnahme des Widerstandes, worauf wieder ein positiver Kurvenzweig folgt. Dieser Verlauf ist als Ganzes nicht reproduzierbar, denn bei der Abkühlung verläuft die Widerstandsabnahme geradlinig, um auch bei erneuter Temperatursteigerung genau diesem Verlauf zu folgen. Reversibel verläuft nur die Widerstandszunahme bis über 100°, doch ist der Temperaturkoeffizient im allgemeinem kleiner von dem des reinen massiven Metalles. Der irreversibel erfolgende Widerstandsabfall, wie dies besonders die unter $15 \cdot 10^3$ Atm. Pressdruck hergestellte Kupferprobe anzeigt, weisst auf beginnende Strukturände-änderungen hin. Der weitere nun folgende Anstieg des elektrischen Widerstandes zeigt auch noch keinen einfachen Verlauf auf, da besonders bei höheren Temperaturen (500°) die Widerstandszunahme erheblich grösser ist, als sie der reinen metallischen Leitfähigkeitsänderungen entsprechen könnte. Die Abkühlungskurve, die stets in einer Geraden verläuft, zeigt bei Raumtemperatur einen um das Vielfache verringerten spezifischen Widerstand an, der sich nun geradlinig bei Temperaturerhöhung verändert, was auf die Stabilität der Probe hinweist. An dieser Stelle sei bemerkt, dass der anfängliche spezifische Widerstand der Kupferproben 4·6 bis $8{\cdot}9 \cdot 10^{-6}\ \Omega$cm und der Goldproben 2·7 bis $7{\cdot}1 \cdot 10^{-6}\ \Omega$cm betrugen. Der Verlauf der Widerstandstemperaturkurven ist besonders bei den stark gepressten synthetischen Metallkörpern bei höheren Temperaturen sehr schwankend. Die Goldproben zeigen im allgemeinen denselben Verlauf des elektrischen Widerstandes. Die Widerstandsabnahme in der Gegend von 200° ist schwächer ausgeprägt, bei der hochgepressten Probe fast nicht zu bemerken, wobei aber darauf hingewiesen sei, dass diese Probe nur einen um etwa 25% höheren spezifischen Widerstand anzeigt als massives Metall.

Die Dilatation der synthetischen Metallkörper steht im engen Zusammenhang zu dem erörterten Widerstandsverlauf. Die Dilatationskurven sind nacheinander aufgenommen und beziffert worden.

Die Pfeile zeigen die Temperatur von 100° an. Sämtliche stark oder schwach gepresste Proben zeigen anfänglich eine fast dem massiven

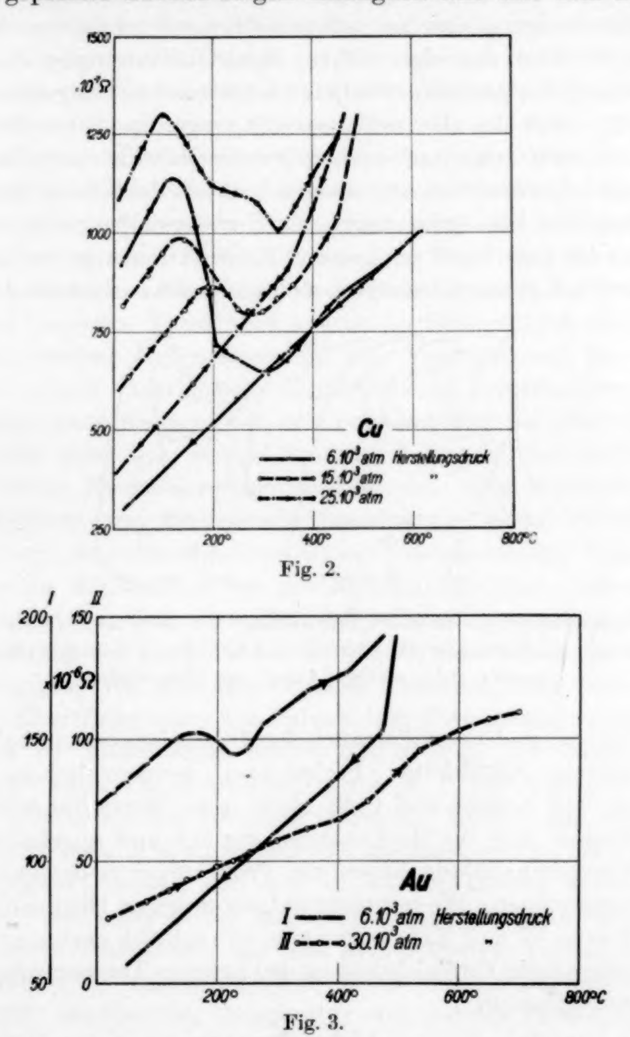


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Elektrischer Widerstand der synthetischen Metallkörper als Temperaturfunktion aufgenommen.

Metall gleiche Dilatation an. In der Gegend von 100° wird die Dilatation der Versuchskörper zuerst geringer als die des Vergleichskörpers um weiter meistens sogar einer Kontraktion Platz zu machen. Diese

ersten Dilatations- oder eigentlich Kontraktionsvorgänge, die sich zwischen 100° bis 300° abspielen, also eine Zusammensinterung des Materials anzeigen, sind zu unterscheiden von dem nun folgenden zweiten Stadium der eigentlichen Strukturänderungen, die in der Nähe von 400° einsetzen. Die jetzt einsetzenden Längenänderungen können je nach den Herstellungsbedingungen positiv oder negativ sein. Und zwar zeigen schwach gepresste Metallkörper eine weitere sehr starke Kontraktion an, während unter Hochdruck hergestellte Presslinge eine Dilatation anzeigen. Hervorgehoben muss hier werden, dass die unter 400° erfolgenden Kontraktionen gering sind, d. h. einige Zehntel Prozent betragen, während solche oberhalb 400° recht

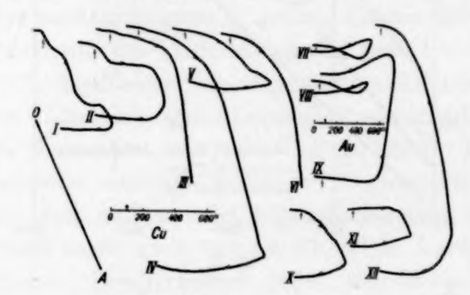


Fig. 4. Dilatationskurven eines Kupferpresslings von 6000 Atm. (I bis VI), eines Goldpresslings von 25000 Atm. (VII bis IX) und 6000 Atm. (X bis XII) Herstellungsdruck. OA = schräge Achse des Dilatometers.

beträchtlich sind. Um endlich auch den Dilatationsverlauf bei höheren Temperaturen stabilisierter Probekörper kennenzulernen, wurden Presslinge von Kupfer und Gold (6000 Atm. Herstellungsdruck) bei 800° 1 Stunde lang im Hochvakuum geglüht und abgekühlt. Nach dieser Wärmebehandlung haben die Probekörper bedeutend an Volumen zugenommen. Die nunmehr aufgenommenen Dilatationskurven (Fig. 4, Kurve VI und XII) zeigen eine beträchtlich geringere Wärmeausdehnung als die Vergleichskörper, bei höheren Temperaturen wieder eine Kontraktion an.

Diskussion.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die durch Pressen bei Raumtemperatur aus den sehr feinen Metallpulvern gewonnenen synthetischen Metallkörper im hohen Masse unstabile Gebilde darstellen, welche während der Erhitzung mannigfaltige Umwandlungen erleiden, die mit der Herstellungsart der Presslinge im engen Zusammen-

hang stehen. Der anfänglich hohe spezifische Widerstand metallischer Presslinge ist jedenfalls auch auf die unvollkommene Raumerfüllung des Körpers zurückzuführen. Das spez. Gewicht des unter 6000 Atm. gepressten Kupferpulvers beträgt nur 7·1, das unter 25000 Atm. gepressten 8·51, was also 80 und 95% Raumerfüllung entspricht. Der hohe Abfall des spezifischen Widerstandes von etwa über 100° an könnte auf einer einsetzenden Zusammensinterung beruhen. Eine solche erfolgt wirklich, wie dies dilatometrische Messungen erweisen, doch ist sie gering. Als weitere Ursache der ersten irreversiblen Widerstandsabnahme könnte auch eine Erholung von den Folgen der während des Zusammenpressens des Metallpulvers eintretenden Kaltverformung in Betracht kommen. Tatsächlich wurden im Röntgenbilde alle Merkmale einer starken Kaltverformung, wie Verbreiterung der Interferenzlinien, starke Zunahme der Streustrahlung vorgefunden[1]), doch verschwinden diese Kennzeichen erst zwischen 300° bis 400°. Da sie normalerweise auch nur wenige Prozente betragen, darf auf diesen Umstand kaum Rücksicht genommen werden. Die Herstellungsart der Metallpulver, aus welchen die Presslinge gedrückt werden, hat aber zur Folge, dass die einzelnen Körner eine adsorbierte Gasschicht bedecken. Ihr Einfluss ist bei grobkörnigen Pulvern vielleicht zu vernachlässigen, so dass besonders bei schwach gepressten Metallpulvern während der Temperaturerhöhung die Gase leicht abzudiffundieren vermögen. Wie aber eine einfache Rechnung zeigt, beträgt die scheinbare Oberfläche eines *Cu*-Pulvers unter Annahme der Würfelgestalt und 1 μ Kantenlänge bereits 0·67 $m^2/1$ g. Die wahre Oberfläche dürfte nach den Erörterungen von F. P. Bowden und E. K. Rideal[2]) mindestens das 100fache betragen. Nimmt man also eine einmolekulare Gasschicht an, so bedeutet das nicht weniger als 0·36 cm^3 $H_2/1$ g adsorbiert, ausser den sich in wahrer Lösung befindenden Gasmengen. Die adsorbierten Gasanteile werden tatsächlich bereits von 100° an kontinuierlich, wie dies in besonderen Versuchen festgestellt worden ist, abgegeben. Ein Maximum der Gasabgabe fällt zwischen 350° bis 500° der Temperatur, bei welcher im Röntgendiagramm (vgl. vorangehende Abhandlung) die ersten Anzeichen des Kornwachstums wahrzunehmen sind, das Ausmass der Korngrenzenflächen also stark herabgesetzt wird. Bei steigender Temperatur wird nun ein

[1]) W. Trzebiatowski, Naturw. **21**, 205. 1933. Über die Verfestigungsvorgänge wurde in der vorangehenden Abhandlung berichtet. [2]) F. P. Bowden und E. K. Rideal, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 59. 1928.

Teil des adsorbierten Wasserstoffes abdiffundieren, ein weiterer Anteil wird nach den Darlegungen von A. F. H. WARD[1]) in Lösung gehen. Letzterer muss eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes zur Folge haben, doch ist diese nicht bedeutend[2]). Der Abfall des Widerstandes hingegen weist auf den hohen Einfluss der adsorbierten Gasschichten hin. Dies ist verständlich, denn der Gesamtwiderstand eines synthetischen Metallkörpers setzt sich ja aus den Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen Kristalliten zusammen, die im Gegensatz zu dem massiven Metall je nach dem Herstellungsdruck beträchtliche Zwischenräume aufweisen. Der Kontaktwiderstand hängt von der Grösse und Ausfüllung der Hertzflächen ab[3]). Die Spalten zwischen den ausgefüllten Partien der Hertzflächen sind atomarer Dimension und ihr elektrischer Widerstand hängt nach den quantenmechanischen Berechnungen von J. FRENKEL[4]) exponentiell von ihrer Breite ab. So beträgt er bei 10 Å Breite 10^{-2} Ω/cm^2 Durchgangsfläche und bei 5 Å nur 10^{-1} Ω/cm^6. Ausserdem können an den Spaltflächen adsorbierte Gasmengen noch die Übertrittsarbeit der Elektronen beeinflussen und auch dadurch den spezifischen Widerstand der Spalte verändern. Es ist also verständlich, dass bereits geringen Änderungen der Spaltbreite, wie sie durch Abdiffundieren des adsorbierten Wasserstoffes bewirkt werden, grossen Änderungen des gesamten spezifischen Widerstandes des Probekörpers entsprechen werden, so dass trotz Temperatursteigerung eine Abnahme seines Wertes erfolgt. Diese Gasabgabe bedingt nur eine geringe Zusammensinterung der Probe, wie dies die Dilatationsversuche zur Anschauung bringen. Sie verläuft bei den Kupferkörpern deutlich in zwei Stadien, die beim erneuten Erhitzen in eins zusammenlaufen. Auch bei Gold sind Unstetigkeiten nachzuweisen. Es darf nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hier vielleicht um Oberflächenspannungseffekte handelt, die bei den kleinsten Partikelchen, unter 1 μ Grösse, ihr Zusammenziehen bedingen können, womit eine Kontraktion und Verminderung der aktiven Oberfläche verbunden wäre. Bei anhaltender Temperatursteigerung werden die durch Adsorption gebundenen Wasserstoffmengen und ihr Einfluss auf den Kontaktwiderstand immer geringer, so dass die Kurve bei 300° ein Minimum erreicht und der elektrische Widerstand weiter wieder zunimmt, wie es die metallische Leitfähigkeit fordert.

---

[1]) A. F. H. WARD, Pr. Roy. Soc. (A) **133**, 506. 1931. [2]) SIEVERTS, Int. Z. Metallogr. **3**, 37. 1912/13. [3]) R. HOLM, Wiss. Veröff. d. Siemenskonzern **10**, 4. Heft, S. 1, 1931. [4]) J. FRENKEL, Physic. Rev. **36**, 1604. 1930.

Jetzt setzt auch der eigentliche Sinterungsprozess ein, der als Folge der durch Gasschichten nicht gestörten Rekristallisation verläuft und wird im Röntgen- wie auch im Schliffbilde wahrgenommen. Die Dilatationskurven der schwach gepressten Metallkörper zeigen bei 400° eine starke Kontraktion, die hoch gepressten dagegen starke Dilatation an. Die letztere ist aber dadurch bedingt, dass die den Rekristallisationsprozess stets begleitende, erneut einsetzende starke Gasabgabe[1]) infolge der hohen Dichte dieser Presslinge nicht frei abzudiffundieren vermag und die Probe aufbläht, wodurch ein grosser positiver Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes resultiert. Bei Abkühlen sowie erneutem Erhitzen unter die zuletzt erreichte Temperatur verhalten sich die Proben wie normale metallische Leiter mit linealer Temperaturwiderstandsfunktion. Der Temperaturkoeffizient ist aber kleiner wie der des massiven Metalles; ebenso verhalten sich die Dilatationskoeffizienten, ein Anzeichen, dass während des Erhitzens Hohlräume geschlossen und, während der Abkühlung geöffnet werden, die eine zusätzliche Widerstandsabnahme bzw. -zunahme bedingen. Die Goldproben zeigen diese Umstände nicht so deutlich an. Es darf nicht vergessen werden, dass das Goldpulver auf nassem Wege erhalten wurde und keine solche Gasbeladungen sorbiert hat wie das Kupferpulver. Die Dilatationskurven zeigen auch hier anfänglich eine Zusammensinterung des Materials, die bei dem hoch gepressten Goldpulver bei etwa 400° in eine Dilatation übergeht. Dementsprechend steigt auch von nun an der elektrische Widerstand.

An dieser Stelle sei auch auf die bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen dem Verlauf der Temperaturfunktion des elektrischen Widerstandes der synthetischen Metallkörper und der dünnen durch thermische oder kathodische Zerstäubung gewonnenen Metallfilme verwiesen. Ihre elektrischen Eigenschaften sind letztens durch A. Féry, R. S. Bartlett, E. Perucca und F. Joliot[2]) erforscht worden. Die Ähnlichkeit ist um so mehr überraschend, als der Unterschied in der Herstellungsweise und auch in den Abmessungen der Filme (einige mμ) und der Partikelgrösse der Metallpulver (0·3 bis 2 μ) beträchtlich ist, trotzdem scheint der Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeits-

[1]) G. Tammann, Z. anorg. Ch. **114**, 278. 1920. [2]) A. Féry, C. r. **187**, 819. 1928. Ann. Physique (10) **19**, 421. 1933. R. S. Bartlett, Phil. Mag. (7) **5**, 848. 1928. E. Perucca, Ann. Physik (5) **4**, 252. 1930. F. Joliot, Ann. Physique (10) **15**, 437. 1931.

änderungen derselbe zu sein. Die Dimensionen der synthetischen Metallkörper gestatten nun aber Messungen vorzunehmen, die wegen der extrem kleinen Dicke an den Metallfilmen nicht ausgeführt werden können.

Der veränderliche Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes synthetischer Metallkörper erinnert auch an die sogenannte elektrische Halbleiter, deren Zahl in den letzten Jahren stark eingeschränkt wurde. In Zusammenhang damit wurde, wie bereits erwähnt, von ZENJI NISHIYAMA[1]) auch für metallische Presslinge ein Leitfähigkeitsmechanismus vorgeschlagen, in welchem die geringe Korngrösse, wie sie bei dem „amorphen" Kohlenstoff vorgefunden wurde, auch hier eine massgebende Rolle spielen sollte. Die geringe Leitfähigkeit dieser Körper soll auf der Verminderung der freien Elektronen an den Korngrenzen beruhen, welche bei steigender Temperatur allmählich frei werden und dadurch den elektrischen Widerstand vermindern, um bei höherer Temperatur infolge Kornwachstums wieder einen positiven Temperaturkoeffizienten zu ergeben. Der Beweis für rein metallische Presskörper wurde an einer Probe aus reduziertem Eisenpulver (Ferrum reductum, „Merck") scheinbar erbracht. Er zeigt anfänglich bei Raumtemperatur einen hohen Widerstand und negativen Temperaturkoeffizienten ($\alpha_{20/90}$), um nach bei 550° durchgeführter Rekristallisation seinen Widerstand um das 1000fache zu verringern und ein positives α anzuzeigen. Nun beträgt die Korngrösse von Ferrum reductum gewiss mehrere μ[2]) und ist bedeutend gröber wie die hier benutzten *Au*- und *Cu*-Pulver, was auch mikroskopisch festgestellt wurde. Der primäre Einfluss der Korngrenze auf die Elektronenzahl darf also kaum ins Gewicht fallen. Dass trotzdem der anfängliche Widerstand sich so hoch beläuft darf darauf beruhen, dass *Fe*-Pulver zu den sogenannten harten Pulvern[3]) anzurechnen ist, sich beim Pressen schwer verfestigt und geringer Dichte Presslinge liefert. Der negative Temperaturkoeffizient kann auf Verringerung der Hohlräume bei Erhitzen oder auf Gasabgabe hinweisen. Beides zusammen deutet darauf hin, dass der *Fe*-Pressling sich bereits bei Raumtemperatur auf dem abfallenden Aste der Widerstandstemperaturkurve befindet. Eine Beeinflussung des elektrischen Widerstandes der metallischen Presslinge im Sinne der von

---

[1]) ZENJI NISHIYAMA, loc. cit. [2]) F. SAUERWALD und ST. KUBIK, loc. cit.
[3]) O. KANTOROWICZ, loc. cit.

Z. Nishiyama erbrachten Theorie ist weiter nicht in Einklang zu bringen mit dem anfänglich positiven Temperaturkoeffizienten der oben erörterten Kupfer- und Goldpresslinge, deren Kristallitengrösse unter der des Ferrum reductum liegt und diesen die Elektronenzahl beschränkenden Korngrenzeneinfluss noch stärker anzeigen sollte. Nach der Theorie von Z. Nishiyama ist kein positiver Temperaturkoeffizient bei niedrigen Temperaturen zu erwarten. Die Korngrösse und das Wachstum allein und die dadurch beeinflusste Änderung der Elektronenzahl können also bei den synthetischen Metallkörpern nicht als Ursache der bei der Erhitzung eintretenden Widerstandsanomalien angesehen werden. Vielmehr dürften Sekundäreinflüsse, wie dies bewiesen wurde, die ausschlaggebende Rolle spielen.

Zusammenfassung.

Der elektrische Widerstandsverlauf der Kupfer- und Goldpresslinge wurde in einem Temperaturintervall von 18° bis 600° untersucht. Es stellte sich heraus, dass sein Temperaturkoeffizient bis zur etwa 100° positiv, weiter negativ und von etwa 300° an wieder positive Werte annimmt. Dieser Verlauf ist adsorbierten Gasschichten und Rekristallisationsvorgängen zuzuschreiben, was auch durch dilatometrische Messungen bestätigt wurde.

Es ergab sich dabei eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Verhalten dünner Metallfilme.

Eine vorhandene Theorie der elektrischen Leitfähigkeit synthetischer Metallkörper wird als unhaltbar erwiesen.

Herrn Prof. Dr. W. F. Jakób für sein entgegenkommendes Interesse an meinen Arbeiten, Herrn Prof. Dr. W. v. Krukowski für die freundliche Überlassung des Kompensationsapparates, spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.

Lwów (Lemberg), Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.
Juli 1933.

Adsorption von Wasserstoffatomen und Jod an CaF_2.

Von

J. H. de Boer und J. J. Lehr.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 33.)

Vergleichende Messungen der Adsorption von Jodmolekülen und Wasserstoffatomen an vakuumsublimierten CaF_2-Schichten führen zum Ergebnis, dass bei nicht allzugrossen Salzmengen unter günstigen Umständen doppelt so viele Wasserstoffatome wie Jodmoleküle adsorbiert werden können. Bei grösseren Salzmengen bleibt die Wasserstoffadsorption infolge des lamellenartigen Aufbaues der Salzschichten zurück, da die Wasserstoffatome das Innere der Salzoberfläche nicht erreichen können.

§ 1. Einleitung und Apparatur.

Wasserstoffatome werden von einer vakuumsublimierten CaF_2-Oberfläche viel stärker gebunden als von einer Glasoberfläche[1]); dies äussert sich in einer schnelleren Druckabnahme beim Glühen der Wolframfäden, die die H-Atome erzeugen und auch in einer erschwerten Abgabe bei Zimmertemperatur oder sogar bei gelinder Erhitzung. Dass von einer vakuumsublimierten CaF_2-Oberfläche auch grössere Mengen H-Atome adsorbiert werden als von einer Glasoberfläche, ist nur der ausserordentlich grossen Oberflächenstruktur der Salzschichten zuzuschreiben. Auch an der CaF_2-Oberfläche wird die Adsorption des atomaren Wasserstoffes nur zu einer Schicht von höchstens einatomiger Besetzung führen können.

Wir haben jetzt die Adsorption des atomaren Wasserstoffes mit der Jodadsorption an gleichen CaF_2-Oberflächen verglichen. Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie die früher beschriebene[1]); nur befanden sich bei jedem Versuch an Stelle der einen Lampe G nun drei gleichkonstruierte und mit gleich grossen CaF_2-Mengen versehene Adsorptionslampen, die jede für sich mit einem dünnwandigen Glas-

[1]) J. H. de Boer und J. J. Lehr, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 423. 1933.

verschluss abgeschlossen waren, und überdies noch eine vierte Lampe, die zuerst in der verdünnten Wasserstoffatmosphäre geglüht wurde, und die hauptsächlich dazu diente, die noch in Betracht kommenden Teile der Apparatur mit H-Atomen zu sättigen, bevor der eigentliche Versuch anfing. Überdies war, um eine Diffusion von H-Atomen aus den eigentlichen Versuchslampen zu verhindern, zwischen jede Versuchslampe und den Rest der Apparatur eine 10 cm lange enge Glaskapillare geschaltet.

Es stellte sich heraus, dass bei der Herstellung der Lampen während des Ausglühens der Wolframfäden schon eine gewisse Sinterung[1]) der CaF_2-Oberflächen erfolgte, so dass auch die zur Jodadsorption dienenden Lampen diese Vorbehandlung nötig hatten. Während des eigentlichen Versuches haben wir die Wasserstoffadsorptionslampen in Eiswasser gekühlt, um den Sinterungserscheinungen hier soviel wie möglich vorzubeugen[2]).

Da von den Lampen nur etwa 55 % der Glasoberfläche mit der CaF_2-Schicht bedeckt war, musste eine Korrektion für die Wasserstoffadsorption an den unbedeckten Glasteilen angebracht werden. Wir haben somit zuerst nochmals die Adsorption von H-Atomen an Glas bestimmt, wobei natürlich der Versuch jetzt genau so geleitet wurde wie die eigentlichen Versuche an CaF_2, und also auch beispielsweise die Glaswand auf 0° C gekühlt wurde[3]). Es wurden 1·10, 1·07, 0·88 und 1·25, also im Mittel 1·1 μgAtom Wasserstoff adsorbiert. Die Glasoberfläche jeder Lampe war 180 cm^2, so dass hier $3·7 \cdot 10^{15}$ Atome/cm^2 adsorbiert wurden, ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit den von uns früher[4]) bei Zimmertemperatur erhaltenen Werten steht. Die Korrektion für die CaF_2-Lampen berechnet sich also zu 45 % von 1·1 μgAtom, also 0·5 μgAtom Wasserstoff.

---

[1]) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 198. 1933. [2]) Eine Kühlung durch flüssige Luft der Lampen oder überhaupt an einer anderen Stelle des Apparates konnte nicht vorgenommen werden, da dann kein gut definierter Enddruck des Wasserstoffes erreicht wird. Wie schon in der früheren Arbeit über die Adsorption von Wasserstoffatomen (Anm. 1, S. 98) erwähnt wurde, nimmt beim Ansetzen einer flüssigen Luftkühlung der Druck stetig ab, infolge der Bildung eines kondensierbaren Gases. Eine Arbeit von E. Hiedemann (Z. physikal. Ch. (A) **164**, 20. 1933) bringt Aufschluss über diese Reaktion, es scheint sich hier um eine Silanbildung zu handeln, indem die Wasserstoffatome mit der Glaswand reagieren. [3]) Für diese und alle folgenden Versuche wurden genau gleiche, aus einer und derselben Partie Bleiglas angefertigte Lampen benutzt. [4]) J. H. de Boer und J. J. Lehr, loc. cit.

§ 2. Beschreibung eines typischen Versuches.

Es werden sechs Lampen angefertigt (Fig. 1), wobei die Glühfäden jeder Lampe mit 2·5 mg CaF_2 bespritzt sind; sie werden zusammen 4 Stunden bei 380° bis 400° C heissgepumpt, die CaF_2-Mengen werden dann alle in derselben Weise nach der Wand sublimiert, worauf weiter die Glühfäden noch während 8 Stunden auf 2500° abs. ausgeglüht werden; die Lampen werden dann abgeschmolzen (bei A). Drei dienen zu der Wasserstoffadsorption und werden bei B an die Wasserstoffapparatur angeschmolzen; die drei anderen werden mit einem Jodbehälter in bekannter Weise zu einem Apparat für die Jodadsorption vereinigt[1]). Nachdem die Wasserstoffapparatur gut ausgepumpt ist, bleibt sie einige Tage ruhig stehen und wird von neuem evakuiert. Es wird Wasserstoff eingelassen und der Glühfaden der Sättigungslampe erhitzt; nachdem Sättigung eingetreten ist, wird evakuiert und die Sättigungslampe abgeschmolzen. Erst jetzt wird wieder Wasserstoff eingelassen und von einer der eigentlichen Lampen der Verschluss C durchbrochen; da die Strömung des Wasserstoffes durch die Kapillare hindurch einige Zeit beansprucht, kann der Druck erst nach einigem Warten abgelesen werden, wobei jedesmal geprüft wird, ob er konstant ist; jetzt kann der Glühfaden geglüht werden, und fängt die eigentliche Bestimmung an. Nachdem die erste Lampe mit Wasserstoffatomen gesättigt ist, wird sie bei D abgeschmolzen, der Apparat wird evakuiert, von neuem mit Wasserstoff gefüllt und jetzt der Verschluss der zweiten Lampe durchbrochen usw. Der Anfangsdruck des Wasserstoffes wird nie höher als $4000 \cdot 10^{-6}$ cm gewählt, sinkt der Druck unter $1000 \cdot 10^{-6}$ cm, dann wird von neuem nachgefüllt.

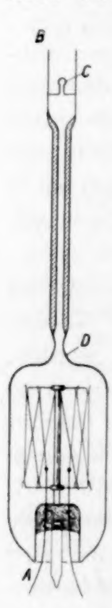


Fig. 1.

In Tabelle 1 findet man die aufgenommenen Werte in Mikrogrammatomen ausgedrückt; die maximalen Jodmengen m_0 wurden mit der bekannten Isothermenformel[2]) aus den gefundenen Werten m berechnet. Man sieht, dass die Lampen untereinander gut stimmende Werte liefern, und dass hier in erster Näherung ebensoviele Atome Wasserstoff adsorbiert werden wie Atome Jod aufgenommen werden können.

[1]) J. H. de Boer und J. Broos, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.
[2]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.

Tabelle 1.

Wasserstoffadsorption						Jodadsorption			
Lampe	Druckabnahme cm · 10^6	Volum cm^3	Aufgenommener atomarer Wasserstoff μgAtom	Korrektion für Glaswand μgAtom	H-Atome an CaF_2 μgAtom	Lampe	Relativer Joddruck $\frac{p}{p_0}$	Adsorbiertes Jod m μgAtom	Maximale Menge adsorbiertes Jod m μgAtom
1	3390	870	3·4^{5}	0·5	2·9^{5}	4	0·87	2·4	3·1
2	3320	870	3·4	0·5	2·9	5	0·87	2·5^{5}	3·2^{5}
3	3455	870	3·5	0·5	3·0	6	0·87^{5}	2·5	3·2
				Im Mittel: 2·9^{5}				Im Mittel: 3·2	

§ 3. Bestimmungen bei verschiedenen CaF_2-Mengen.

Diese Vergleichung der Jod- und Wasserstoffadsorption wurde nun bei variierenden CaF_2-Mengen durchgeführt. In Tabelle 2 sind in aller Kürze die erhaltenen Mittelwerte aufgenommen.

Tabelle 2.

Versuch	Menge CaF_2 mg	CaF_2 Mikromole	An CaF_2 adsorbierte H-Atome μgAtom	Maximale Menge adsorbiertes Jod μgAtom	$\frac{\mu\text{gAtom Jod}}{\mu\text{gAtom Wasserstoff}}$	$\frac{\mu\text{Mole } CaF_2}{\mu\text{gAtom Jod}}$
5	16	205	5·8^{5}	27·0	4·6	7·6
1	6·5	83	5·6^{5}	15·2	2·7	5·5
2	2·5	32	3·0	4·1	1·4	7·8
3	2·5	32	2·9^{5}	3·2	1·1	10·0
6	1·5	19·2	2·2	2·2	1·0	8·7
7	1·5	19·2	1·3^{5}	1·8	1·3	10·7
8	1·0	12·8	0·7	1·4^{5}	2·1	8·8
4	0·3	3·8	0·4	0·4	1·0	9·5

Bei den vakuumsublimierten Salzoberflächen wurde immer gefunden, dass das Verhältnis $\frac{\mu\text{Mole } CaF_2}{\mu\text{gAtom Jod}}$ nahezu konstant ist, was bedeutet, dass die adsorbierende Oberfläche der Salzmenge proportional ist; hier (letzte vertikale Reihe) ist das Verhältnis weniger gut konstant, die Zahlen zeigen aber keinen Gang, die Abweichungen sind regellos. Weiter sind aber die Zahlen dieses Verhältnisses hoch; früher haben wir bei CaF_2 im Mittel etwa 3·2 gefunden[1]), nun haben die Lampen hier eine etwas andere Form und einen anderen Durchmesser gehabt, wodurch aber das Verhältnis $\frac{CaF_2}{\text{Jod}}$ höchstens auf 4 bis 5 steigen

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 157. 1931.

konnte. Wir müssen die hier gefundenen hohen Zahlen und ihre ziemlich grossen Abweichungen untereinander der mehr oder weniger weitgehend vollzogenen Sinterung der Oberfläche beim Ausglühen des Fadensystems zuschreiben.

Die Anzahl der adsorbierten Wasserstoffatome nimmt mit der Salzmenge auch zwar ab, aber weniger regelmässig als die Jodadsorption. Aus den gefundenen Zahlen gewinnt man den Eindruck, dass bei nicht allzu grossen CaF_2-Mengen unter günstigen Umständen ebensoviele Atome Wasserstoff wie Atome Jod adsorbiert werden können, also doppelt soviel wie Moleküle Jod. Bei grösserer CaF_2-Menge bleibt die Menge der adsorbierten Wasserstoffatome zurück; vielleicht lässt sich dies so verstehen, dass die Wasserstoffatome sich nicht wie ein gewöhnliches Gas verhalten können, sie werden ja am Glühfaden erzeugt und bewegen sich nach der Salzschicht hin; treffen sie andere H-Atome an der Wand, so werden sie zu Wasserstoffmolekülen rekombiniert. Wegen der lamellenartigen Struktur[1]) dieser Salzschichten aber kann man sich vorstellen, dass bei dickeren Schichten die weiter nach innen gelegenen Teile der Salzoberfläche dadurch für H-Atome unzugänglich werden, während gewöhnliche Gase auch dort adsorbiert werden.

Jedenfalls bestätigen diese Messungen wieder die mittels der Alizarinmethode bei $BaCl_2$-Schichten[2]) und mittels der o-Nitrophenoladsorption bei $BaCl_2$[3]) und CaF_2-Schichten[4]) gewonnene Anschauung, dass die Jodadsorption, unserer früheren Meinung entgegen, keinesfalls zu mehrmolekularen Schichten führt, ja sogar dass vielleicht die Jodmoleküle auch bei der maximalen Jodmenge, die adsorbiert werden kann, noch ziemlich weit voneinander getrennt sind.

---

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 155. 1931. J. H. de Boer und C. J. Dippel, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 198. 1933. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **15**, 300. 1932. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **17**, 161. 1932. [4]) Z. physikal. Ch. (B) **20**, 11. 1933.

Eindhoven, den 22. September 1933.